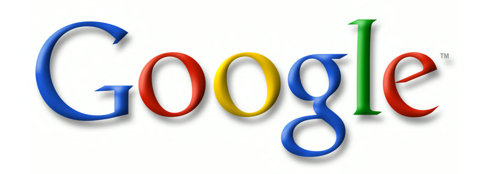
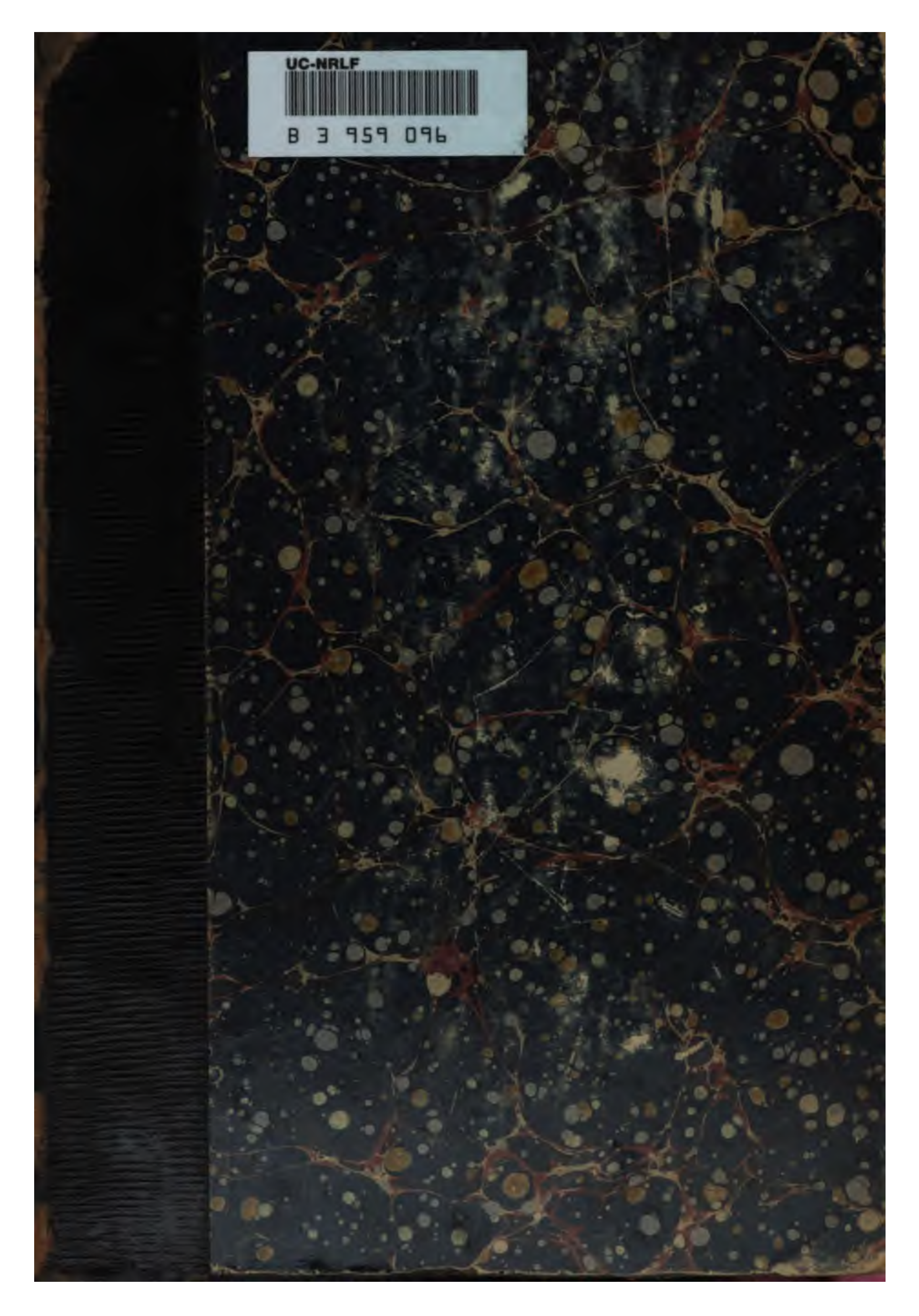




Band 48. Heft 1.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 2. Dezember 1905. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

Dieses Heft ist ausgegeben am 2. Dezember 1905.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 28. November 1905):

Sigm. Metzl, Über das Sulfat des Antimons, sowie dessen Doppelsalze mit Alkalisulfaten. (15. November 1905.)

Sigm. Metzl, Über eine neue Modifikation der Titerstellung von Jodlösungen. (15. November 1905.)

A. Gutbier u. R. Bünz, Über die Peroxyde des Wismuts. I. (15. Nov. 1905.)

Fr. Dörnickel, Metallographische Mitteilungen Göttingen. XIX. Die Legierungen des Thalliums mit Kupfer und Aluminium. (18. November 1905.)

C. H. Mathewson, Metallographische Mitteilungen Göttingen. XX. Natrium-Aluminium-, Natrium-Magnesium- und Natrium-Zink-Legierungen. (18. November 1905.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, M. Berthelot-Paris, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, H. Moissan-Paris, L. Mond-London, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards, Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.

Achtundvierzigster Band.

Mit 41 Figuren im Text und 3 Tafeln.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1906.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 19. Dezember 1905.

Heft 2.

Ausgegeben am 2. Januar 1906.

Heft 3.

Ausgegeben am 15. Februar 1906.

Heft 4.

Ausgegeben am 3. März 1906.

Heft 5.

Ausgegeben am 19. März 1906.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Untersuchungen über das System: Überchlorsäure und Wasser.

Von

H. J. van Wyk.

Mit 19 Figuren und 1 Kurve im Text.

Einleitung.

In wässeriger Lösung ist die Überchlorsäure schon seit dem Jahre 1816 bekannt, als Stadion[1] sie bekam durch Destillation des von ihm zuerst bereiteten Kaliumperchlorats mit konzentrierter Schwefelsäure. Eine Lösung mit mehr als ungefähr 70 % Überchlorsäure konnte er aber nicht bekommen. Beim Eindampfen einer verdünnten Lösung wurde diese unter Erhöhung des Siedepunktes wohl viel stärker, aber einen gewissen Gehalt an Säure konnte sie nicht überschreiten, da alsdann Zersetzung eintrat. Serullas[2] gelang es im Jahre 1831 die Säure in einer mehr konzentrierten Form zu erhalten. Bei Destillation der stärksten Lösung, welche man durch Eindampfen bekommt, mit dem fünffachen Volum konzentrierter Schwefelsäure sah er im Anfange eine Flüssigkeit übergehen, welche im Rezipient erstarrte und bei 45° wieder schmolz. Er glaubte, die Kristalle seien wasserfreie Überchlorsäure, und man hat in dieser Meinung verharrt, bis es Roscoe[3] in 1861 gelang die reine Säure zu bereiten und festzustellen, dafs der von Serullas bereitete feste Körper das Hydrat $HClO_4H_2O$ gewesen war.

Die Bereitungsweise der wasserfreien Säure nach Roscoe war sehr wenig ausgiebig. Er ging von den Kristallen des Hydrats, wovon er aus 100 g $KClO_4$ nur 14 g bekam, aus und erhitzte diese

[1] *Gilberts Ann.* **52**, 197 u. 339.
[2] *Ann. Chim. Phys.* [2] **46**, 294.
[3] *Liebigs Ann.* **121**, 346.

in einer kleinen Retorte, wobei sie bei 110° unter Zersetzung weifse Dämpfe abzugeben anfingen. Diese Dämpfe kondensierten zu einer beweglichen Flüssigkeit, welche genau die Zusammensetzung $HClO_4$ zeigte.

Von der so erhaltenen Säure hat Roscoe einige der wichtigsten Eigenschaften festgestellt, wovon ich an einzelne erinnere.

Die Überchlorsäure ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation immer etwas gelb gefärbt wird. Der Dampf ist durchsichtig und ungefärbt.

In Berührung mit der Luft gibt die Flüssigkeit sehr dichte weifse Nebel ab, wegen der äufserst grofsen Begierde mit welcher sie Wasser anzieht; in einem offenen Gefäfs ändert sie sich bald in Hydrat, welches sich nachher verflüssigt.

Mischung der wasserfreien Säure mit flüssigem Wasser findet unter lautem Zischen und aufserordentlich grofser Wärmeentwickelung statt. Sie beträgt 20300 Cal., ist also ebenso grofs wie bei P_2O_5. Aus den thermochemischen Daten von Berthelot[1] konnte ich ableiten, dafs die Schmelzwärme des ersten Hydrats ungefähr 33.7 Cal. pro Gramm beträgt, einen im Vergleich mit den meisten Körpern sehr grofsen Wert. Aus der Leichtigkeit, mit welcher die thermische Methode für die Bestimmung der Schmelzkurven angewandt werden konnte, ist ebenfalls zu schliefsen, dafs diese Schmelzwärme und die der anderen von mir gefundenen Hydraten sehr grofs sein müfste.

Die wasserfreie Säure ist nicht beständig; nach einigen Tagen färbt sich die reinste Säure braun, später dunkelrot. Das Hydrat ist dagegen vollkommen beständig.

Es hat sich bei fortgesetzter Untersuchung ergeben, dafs die Säure nicht so gefährlich ist, wie Roscoe meinte, wiewohl beim Arbeiten Vorsicht geboten ist. Organische Körper, wie Holz, Leinwand, Kautschuk, welche mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, entflammen infolge der plötzlichen Oxydation explosionsartig. Mit Holzkohle ist nach Roscoe die Explosion ebenso heftig, wie die von Chlorstickstoff. Dafs, wie Roscoe mitteilt, die Wunden, welche der Stoff auf der Haut verursacht, äufserst schmerzhaft sind und nur langsam heilen, kann danach nicht verwundern.

Schon Roscoe bemerkte, dafs es wohl keine Säure gäbe, welche einen so grofsen Unterschied in reinem Zustande und in seinen

[1] Thermochimie II, S. 84.

Mischungen mit Wasser zeigt. Die reine Säure ist eine stark rauchende, der Salpetersäure gleichende Flüssigkeit, das erste Hydrat tritt in farblosen Kristallen auf und die Flüssigkeit von der Zusammensetzung des zweiten Hydrats ist sehr viscös und gleicht auffallend der Schwefelsäure. Systematisch ist aber von den Mischungen dieser Säure mit verschiedenen Quantitäten Wasser niemals etwas untersucht, obgleich natürlich interessante Mitteilungen über die wässerigen Lösungen nicht fehlen. So z. B. die Tatsache, welche Roscoe zuerst beobachtete, dafs die Überchlorsäure eine jener Säuren ist, deren Mischungen mit Wasser ein Siedepunktsmaximum zeigen, bei welcher Temperatur eine Flüssigkeit von konstanter Zusammensetzung überdestilliert. Bei der Überchlorsäure ist diese Zusammensetzung sehr wenig verschieden von der des zweiten Hydrats, eine Tatsache, welche viele Autoren veranlafst hat, von einem zweiten Hydrat zu sprechen, wiewohl seine Existenz nicht festgestellt war, und ungeachtet der Warnung Roscoes, dafs die Zusammensetzung der bei konstanter Temperatur übergehenden Mischung diese Behauptung nicht rechtfertige.

Teile ich nun noch mit, dafs die Überchlorsäure eine der stärksten Säuren ist, wie aus einigen Bestimmungen Ostwalds[1] des Leitungsvermögens einiger Lösungen hervorgeht und dafs in Übereinstimmung hiermit die Neutralisationswärme der Säure mit den starken Basen von derselben Gröfsenordnung ist, wie die der anderen starken Säuren, so ist damit wohl das meiste erwähnt, was von physikochemischem Standpunkte von der Überchlorsäure und ihren Mischungen mit Wasser bekannt war, als ich im Jahre 1901 bei einer präparativen Arbeit in den Besitz einer ziemlich grofsen Menge wasserfreier Überchlorsäure kam.

Auf Anregung von Professor Bakhuis Roozebooms habe ich damals die Erstarrungspunkte einer gewissen Anzahl Mischungen mit verschiedenen Quantitäten Wasser bestimmt. Die Bestimmungen zeigten sogleich, dafs es aufser dem ersten Hydrat noch mehrere Verbindungen gibt. Ich habe damals die vorläufigen Resultate in dieser Zeitschrift, Bd. 32, S. 115 publiziert und versucht, die gefundenen Erstarrungspunkte durch die Annahme von mehreren neuen Hydraten zu erklären. Überzeugt, dafs die Tatsachen wirklich noch komplizierter waren, habe ich bei der Wahl eines Gegenstandes für eine Dissertation nicht gezaudert, die Untersuchung zu verfolgen.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **31**, 433.

I. Bereitung der wasserfreien Überchlorsäure.

Die Bereitungsweise der Überchlorsäure, welche von mir während der ganzen Untersuchung angewandt ist, ist zu gleicher Zeit von VORLÄNDER und VON SCHILLING[1] und von MICHAEL und CONN[2] ausgearbeitet worden. Sie beruht auf Destillation unter sehr vermindertem Drucke einer Mischung von $KClO_4$ und konzentrierter Schwefelsäure. Nach einer langen Erfahrung hat es sich ergeben, dafs der Apparat, welcher für die Destillation gebraucht wird, noch etwas einfacher eingerichtet werden kann, wie die genannten Chemiker angeben. Ich werde deshalb eine nähere Beschreibung geben von der Weise, worauf ich schliefslich eine ziemlich grofse Quantität Überchlorsäure in kurzer Zeit und ohne Gefahr zu bereiten wufste, und gebe nur meine Abänderungen an.

Ich gebrauchte einen Destillationskolben von $^1/_2$ Liter, welcher mit einem eingeschliffenen Stopfen geschlossen werden konnte. Eine Kapillare in der erhitzten Schwefelsäure ist unnötig, die Entwickelung der Dampfblasen geht zweifelsohne wegen der Anwesenheit von festem $KClO_4$ am Boden immer sehr regelmäfsig. Das Seitenrohr des Kolbens ist stark verlängert, geht durch einen langen Kühler und ist am Ende desselben vertikal nach unten umgebogen, so dafs es bis unten in einen Fraktionierkolben von 100 ccm eingesetzt werden kann, der als Rezipient dient und auf gewöhnliche Weise mit einem Kautschukstopfen am Rohr verbunden ist. Der Stiel der Vorlage kann mit einem Kautschukröhrchen mit den weiteren Teilen des Apparates verbunden werden, wenn nur Glas gegen Glas stöfst.

Wenn nun der Rezipient durch eine Mischung von geklopftem Eise und Kochsalz immer genügend abgekühlt gehalten wird, verläuft die Destillation ohne irgend eine Gefahr.

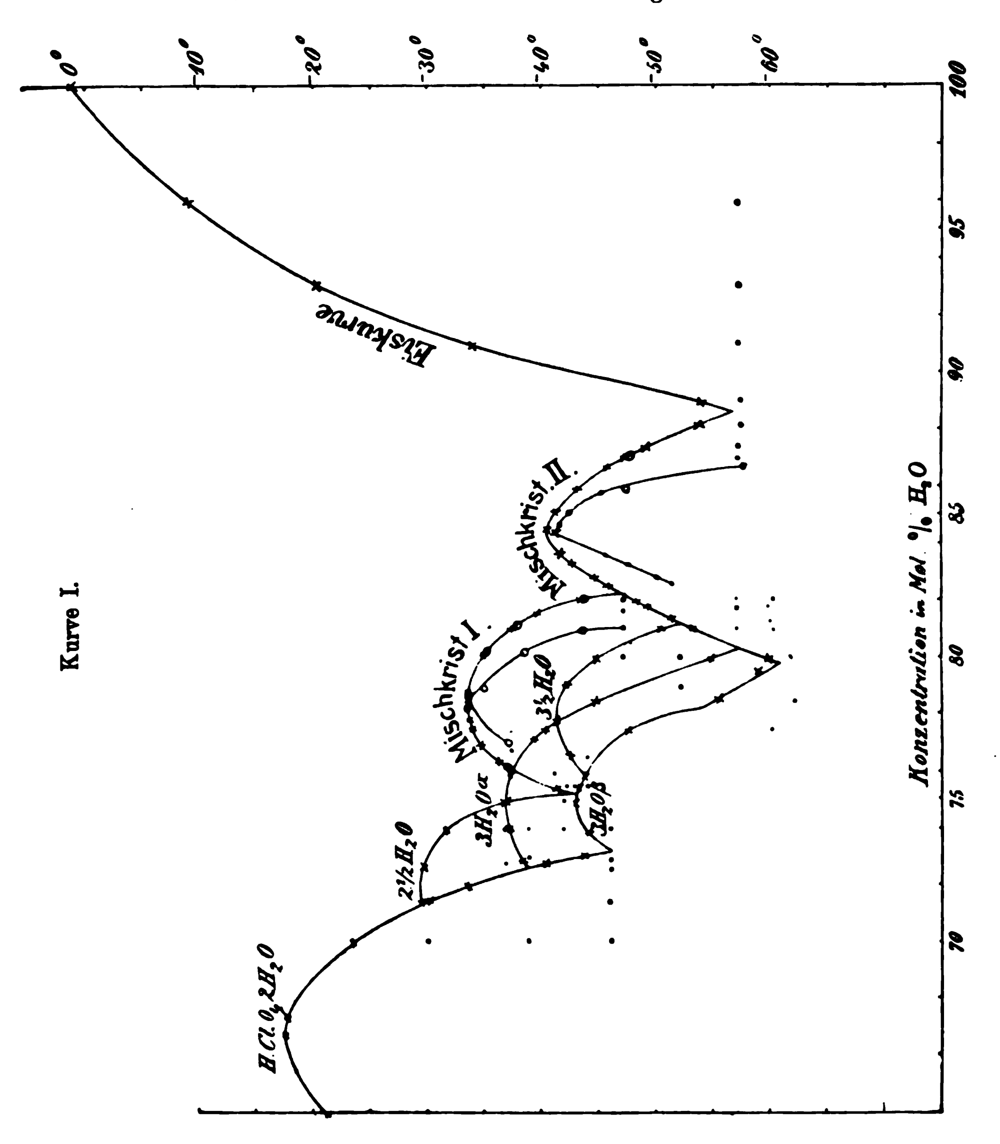
Ich füllte den Destillationskolben mit einer Mischung von 100 g $KClO_4$ und 350—400 g Schwefelsäure von 96 $^0/_0$, ohne dafs die Ausbeute an Überchlorsäure bei derjenigen der genannten Forscher hinterblieb, wiewohl diese niemals mehr als 50 g $KClO_4$ zugleich benutzten.

Die Regulierung der Temperatur bei der Destillation geschah einfach durch ein Thermometer im Ölbade, mittelst welches der Kolben erhitzt wurde. Wie weit die Temperatur bei jeder Destillation aufgeführt werden mufs, ist vom Drucke abhängig. Bei einem Drucke

[1] *Liebigs Ann.* **310**, 369.

[2] *Am. Chem. Journ.* **23**, 445.

von 18 mm fing die Entwickelung der Säure schon bei 110° an, bei 50 mm bei 140° ungefähr. Im allgemeinen hat man nicht bald zu fürchten, dafs die Destillation zu schnell gehe. Man mufs das



Kurve I.

Ölbad langsam erhitzen bis die Entwickelung der Dampfblasen ziemlich stürmisch stattfindet, alsdann hält man die Temperatur konstant, bis die Entwickelung merkbar weniger schnell geworden

ist, schliefslich erhöht man die Temperatur wieder allmählich. Das Ende der Destillation wird immer dadurch angegeben, dafs nach 1—2 Stunden die Röhre im Kühler von etwas festem Hydrate verstopft wird.

Zur Entfernung kleiner Mengen mitübergegangener Schwefelsäure und festen Hydrats kann man ein zweites Mal aus dem Kolben von 100 ccm destillieren. Eine Kapillare in der Flüssigkeit ist nun notwendig und der neue Rezipient soll wegen der grofsen Flüchtigkeit der Säure bei niedrigem Drucke bis -40^0 abgekühlt werden. Die Erwärmung des Kolbens geschieht in einem Wasserbade, wovon man die Temperatur sehr langsam steigert.

Wenn ich Bestimmungen mit reiner Säure oder mit Mischungen, welche sehr wenig Wasser enthielten, ausführte, benutzte ich immer frisch destillierte Säure. Auf welche Weise ich Mischungen von bestimmter Konzentration bekam und wie ich sie analysierte, werde ich später mitteilen.

II. Das Gleichgewicht flüssig-fest.

Die Schmelzkurve der Mischungen von Überchlorsäure und Wasser, wie sie aus meiner Untersuchung hervorgegangen ist, ist dargestellt in Fig. 1, und der Teil, welcher die meist komplizierte Form hat und sich von der Zusammensetzung des zweiten Hydrats bis an die Wasserachse ausdehnt, noch besonders in Kurve I.

Die Konzentration in Mol.-Proz. ist dargestellt auf der horizontalen Achse, die Temperaturen auf der vertikalen. Die Schmelzkurve besteht aus der Eiskurve, mehreren Kurven zu bestimmten Hydraten unterschiedener Zusammensetzung gehörend und aus zwei Kurven, die zu zwei Reihen von Mischkristallen gehören. Die Gestalt aller dieser Kurven ist gefunden durch die Bestimmung der Anfangs- und Endschmelzpunkte von Mischungen mit unterschiedenem Wassergehalt. Die Frage, ob sich Hydrate oder Mischkristalle aus der Schmelze absetzten, ist auf analytischem Wege beantwortet.

A. Bereitung der Mischungen von bestimmter Zusammensetzung.

Die Mischungen mit weniger Wasser, als mit der Zusammensetzung des ersten Hydrats übereinstimmt, wurden bereitet ausgehend von einer ziemlich grofsen Menge wasserfreier Säure, welche in einer gut geschlossenen Stopfflasche aufbewahrt und gewogen wurde. Zu dieser Flüssigkeit fügte ich die berechnete Menge Wasser.

Die Mischungen mit gröfserem Wassergehalt bekam ich auf folgende Weise.

Reine Überchlorsäure wurde mit Wasser oder verdünnter Säurelösung von vorigen Bestimmungen gemischt, bis die Masse durch

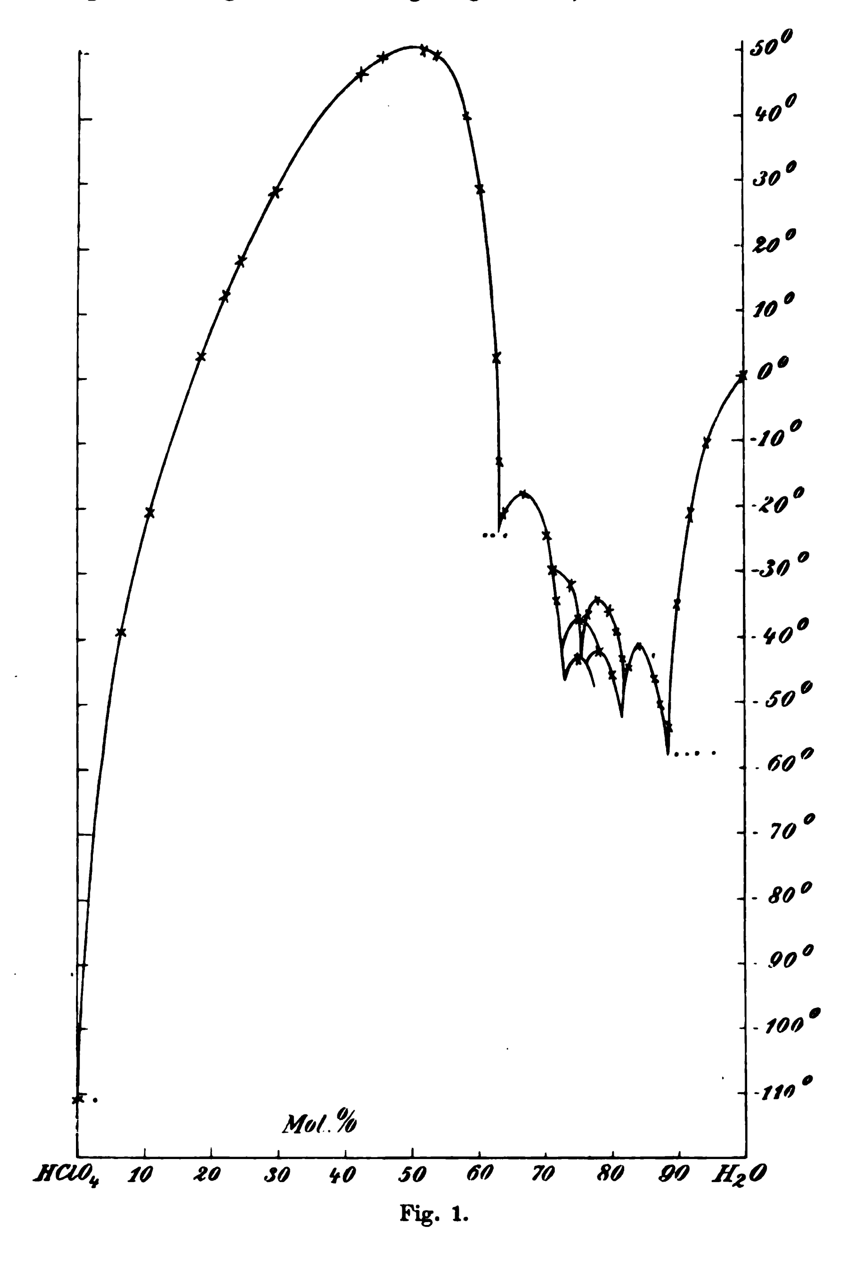


Fig. 1.

die Entstehung von bei 50° schmelzendem Hydrate augenscheinlich ganz fest geworden war. Diese feste Masse schmolz ich dann wieder auf und brachte sie in die untere Hälfte eines Apparates von der in Fig. 2 abgebildeten Form, wonach ich auch die obere Hälfte zuschmolz. Die Flüssigkeit, welche nach Abkühlung zwischen den Kristallen hinterblieb, wurde alsdann in einer kräftigen Zentrifuge vom Hydrate entfernt, wonach ich dasselbe in schönen weifsen, vollkommen beständigen Kristallen übrigbehielt. Dafs sie so sehr genau von der Flüssigkeit getrennt werden konnten, wurde dadurch bewiesen, dafs, wenn ich bei der Masse etwas Schwefelsäure hinzufügte, nach dem Zentrifugieren in den Kristallen keine Spur von Schwefelsäure mehr nachzuweisen war.

Fig. 2.

Zur Bereitung der verschiedenen Flüssigkeiten wurden die Kristalle wieder geschmolzen und Quantitäten von einigen Grammen in gewogene Schmelzröhrchen gegossen, das Ganze wieder gewogen und mit der berechneten Menge Wasser verdünnt. Beim Wägen und beim Aufbewahren der Röhrchen wurden sie durch gut schliefsenden Stopfen von der Luft abgeschlossen gehalten.

Nur sehr selten verdünnte ich eine schon untersuchte Mischung wieder auf eine andere Konzentration. Wenn ich dieses ein einziges Mal nicht vermeiden konnte, bestimmte ich vor dem Gebrauch durch Titration die genaue Zusammensetzung.

B. Methode der Schmelzpunktsbestimmungen.

Als Bad wurde unter 0° immer eine Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure gebraucht. Sie ist durch das stetige Einwerfen von Stückchen fester Kohlensäure leicht auf konstanter Temperatur zu halten.

Zur Angabe der Temperaturen benutzte ich ein Toluolthermometer mit einer Skala von +30° bis −100°, welches in $^1/_{10}$° sehr gut abzulesen war und welches ein schmales und langes Reservoir besafs, wodurch es die Temperatur der Umgebung viel schneller annahm, als die oft für niedrigere Temperaturen benutzen Alkoholthermometer mit gewöhnlich grofsen und weiten Reservoirs. Es stammte von Baudin in Paris, welcher es mit einem Wasserstoffthermometer verglichen und die Angaben bis −80° weniger als einen Grad fehlerhaft gefunden hatte. Für Temperaturen von 0°

bis 30° fand ich es fast vollkommen mit dem Normalthermometer übereinstimmend.

Ein grofser Vorteil bei den Bestimmungen war die Tatsache, dafs die Flüssigkeiten immer vollkommen durchsichtig waren. Dadurch konnte wenigstens die Anfangserstarrungstemperatur sehr leicht bestimmt werden. Nach Beendigung der Überschmelzung, welche bei vielen Mischungen sehr ansehnlich war und bisweilen 30—40° betrug, nahm ich das Schmelzröhrchen dazu aus dem Bade, umgab es mit einem weiten Luftmantel, wodurch die Temperatur sich nur sehr langsam erhöhte, und bestimmte unter starkem Rühren die Temperatur, bei welcher die letzten Kristalle verschwanden. Dieses tat ich für dieselbe Mischung immer einige Male hintereinander und das Resultat war bis auf einige Zehntel Grad immer dasselbe. Die Bestimmung der Enderstarrungspunkte geschah auf thermischem Wege. Einen Augenblick vor dem Verschwinden der letzten Kristalle, wenn die Masse aufgeschmolzen wurde, wurde das Schmelzröhrchen von einem Luftmantel umgeben, in ein Bad niedriger und konstanter Temperatur gestellt und unter stetem Umrühren mit dem Thermometer das Sinken der Temperatur pro halbe Minute bestimmt. Die grofse Schmelzwärme, welche die Hydrate der Überchlorsäure besitzen, erleichterte diese Bestimmungen sehr. Während des Kristallisierens sank die Temperatur viel weniger schnell, als vor dem Anfange oder nach der Beendigung der Kristallisation. Bei einem eutektischen Punkte blieb die Temperatur meistens während einiger Minuten konstant, und wenn es keinen eutektischen Punkt gab, wie es beim Auskristallisieren von Mischkristallen der Fall sein kann, war doch aus dem Gange des Sinkens der Temperatur deutlich abzuleiten, bei welcher Temperatur alle Flüssigkeit gänzlich erstarrt war. Ich werde dies bei der Besprechung der einzelnen Schmelzkurven noch näher zeigen.

Bei der Betrachtung der Figuren, worin Anfangserstarrungspunkte durch Kreuzchen, Enderstarrungspunkte durch Punkte angegeben sind, bemerkt man sogleich, dafs viele der Mischungen mehrere Anfangs- und Enderstarrungspunkte zeigen, mit anderen Worten, feste Stoffe verschiedener Zusammensetzung absetzen können.

Bedenkt man nun, dafs eine weniger stabile Kristallisation sich durchaus nicht immer freiwillig in eine andere, mehr stabile verwandelte, und dafs, indem die eine Mischung einen Anfangserstarrungspunkt zeigte, gehörend zu einem Aste der Schmelzkurve, eine andere, im Wassergehalt nur sehr wenig von der vorigen

unterschiedene, dagegen einen Punkt lieferte zu einem anderen Aste der Schmelzkurve, so begreift man, dafs die Schmelzpunktsbestimmungen im Anfang eine grofse Menge von Punkten lieferten, deren Bedeutung nicht leicht festzustellen war. Durch zahlreiche Impfungsversuche, welche durch die Übersättigung, welche viele Mischungen zeigten, sehr erleichtert wurden, ist es mir gelungen, zu entscheiden, welche der gefundenen Punkte zu einem und demselben Teile der Schmelzkurve gehörten, und zu gleicher Zeit die Erstarrungspunkte derjenigen Gemische zu bestimmen, welche nicht freiwillig kristallisierten. Dazu brachte ich einige Kristalle einer Mischung, welche teilweise kristallisiert, aber noch nicht bis an die Temperatur ihres Eutektikums abgekühlt war, in unterschiedene abgekühlte Mischungen, deren Zusammensetzung immer mehr von der der ersten Mischung verschieden war. Verursachte diese Impfung sogleich die Entstehung mehrerer Kristalle, so wurde die Temperatur bestimmt, bei welcher diese Kristallisation anfing, und ebenso die Enderstarrungstemperatur. Alsdann war es sehr wahrscheinlich, dafs der Anfangserstarrungspunkt zu demselben Aste der Schmelzkurve gehörte, wie die der Kristalle, mit welchen die Impfung ausgeführt war.

Nachdem ich also die Form und Ausdehnung der unterschiedenen Kurven bestimmt hatte, war es noch nötig festzustellen, zu welchem Hydrate oder zu welchen Mischkristallen sie gehörten: Eine wichtige Anweisung dazu gab die Tatsache, dafs einige Mischungen von einfacher Zusammensetzung, wie $HClO_4.2H_2O$, $HClO_4.2^1/_2H_2O$ einen konstanten Schmelzpunkt aufwiesen. Jedoch war es erwünscht, durch Analyse die Zusammensetzung der abgeschiedenen Kristalle festzustellen.

C. Analytische Bestimmungen.

Der feste Stoff sollte hierzu möglichst vollkommen von der Flüssigkeit getrennt werden. Dieses ist mir in den meisten Fällen mit Hilfe des schon in Fig. 2 abgebildeten Apparates gelungen.

Die Flüssigkeit, deren Zusammensetzung bekannt war, wurde in die untere Hälfte gebracht, die Röhre oben zugeschmolzen und nachher abgekühlt. Nachdem die Kristallisation angefangen war, wurde kontrolliert, ob der Endschmelzpunkt wirklich auf der Schmelzkurve, deren Natur ich bestimmen wollte, gelegen war. Dazu schmolz ich die Kristalle fast gänzlich in einem Bade auf, dessen Temperatur sich langsam erhöhte. Damit ich die gewünschte

Kristallisation bekäme, war es bisweilen nötig, längere Zeit tief abzukühlen, bis eine weniger stabile Form sich in die gewünschte änderte. Dieses gelang immer nach einiger Zeit, aufser bei der Reihe von Mischkristallen I, welche nur äufserst selten entstanden und wobei es notwendig war, bevor das Zuschmelzen geschah, die Flüssigkeit mit diesen Kristallen bei geeigneter Temperatur zu impfen.

Die Analyse wurde nun wie folgt ausgeführt. Nach dem Zentrifugieren wurde sogleich der Stiel, welcher die beiden Hälften vereinigte, durchbrochen, und die Öffnungen wurden abgeschlossen. Von der weggeschleuderten Flüssigkeit und von den Kristallen nach Aufschmelzung wurden 300—400 mg in ein gewogenes Wägeröhrchen mit etwas Wasser eingetropft und nach Wägung die Überchlorsäure mit Natron von bekanntem Gehalte titriert. Weil die Überchlorsäure eine der stärksten Säuren ist, konnte Methylorange als Indikator gebraucht werden. Die Analyse wurde immer zweimal gemacht. Das Abkühlen der Röhrchen vor dem Zentrifugieren erfordert einige Vorsicht. Scheidet sich ein Hydrat ab, so hat man darauf acht zu geben, dafs man die Temperatur vom Bade einige Zeit zwischen derjenigen des Anfangserstarrungspunktes und der des Eutektikums hält, damit die sich bei der eutektischen Temperatur mitausscheidende Kristallart sich nicht mit in der festen Masse befinde.

Die Besonderheiten, worauf man beim Auskristallisieren von Mischkristallen acht zu geben hat, werde ich bei der Besprechung derselben näher andeuten.

D. Die unterschiedenen Teile der Schmelzkurve.

Die Schmelzkurve besteht aus zehn verschiedenen Teilen, nämlich aus den Schmelzlinien von sechs Hydraten, der Kurve der festen Überchlorsäure, der Eiskurve und aus zwei Kurven für kontinuierliche Reihen von Mischkristallen, welche beide ein Maximum besitzen. Nacheinander werde ich deren Einzelheiten besprechen:

a) Schmelzkurve der festen Überchlorsäure.

Die wasserfreie Überchlorsäure, wie sie nach der zweiten Destillation erhalten wird, kann im Kältebade von fester Kohlensäure und Alkohol nicht zum Erstarren gebracht werden. Ich habe darauf zur Bestimmung der Temperatur des sich an der Seite der

Überchlorsäure befindenden Eutektikums flüssige Luft benutzt. Diese Temperatur habe ich in der Figur dem Schmelzpunkte der Überchlorsäure selbst gleichgestellt. Aus dem Verlaufe der Schmelzkurve des ersten Hydrats ist nämlich zu folgern, dafs die eutektische Mischung der Säure und ihres ersten Hydrats weniger Wasser enthalten wird, als durch Analyse mit Sicherheit festgestellt werden kann, sie würde nämlich weniger als 4 mg Wasser pro 1000 mg Überchlorsäure enthalten. Die Schmelzpunktserniedrigung, welche diese Quantität Wasser verursachen kann, ist so klein, dafs sie sicher nicht bei diesen niedrigen Temperaturen bestimmbar ist. Weil die Gefrierkurve der Überchlorsäure äufserst klein sein würde, habe ich sie in der Figur gänzlich fortgelassen.

Die Temperatur des Eutektikums habe ich mit einem Pentanthermometer gemessen. Aus der Vergleichung mit dem Toluolthermometer von 0° bis —70° konnte ich durch Extrapolieren folgern, dafs es bei —100° ungefähr 10° höher anwies. Die Bestimmung des eutektischen Punktes geschah mit einer Flüssigkeit, deren Anfangserstarrungspunkt bei —85° auf der Schmelzkurve des ersten Hydrats gelegen war. Das Schmelzröhrchen wurde von einem Luftmantel umgeben, in die flüssige Luft, welche sich in einem Dewarsgefäfs befand, gestellt und die Temperaturerniedrigung pro halbe Minute bestimmt. Selbst in diesem Falle, wo die Temperatur des Bades noch fast 100° niedriger war als die des Eutektikums, zeigte die Temperaturerniedrigung noch einen deutlichen Stillstand, wie die folgende Tabelle sehen läfst.

Temperatur in °	Erniedrigung pro 30 Sek.	Temperatur in °	Erniedrigun pro 30 Sek.
—90.0			0.0°
	3.1°	—102.3	
—93.1			0.7
	2.8	—103.0	
—95.9			0.7
	3.1	—103.7	
—99.0			3.1
	2.5	—106.8	
—101.5			3.2
	0.8	—110.0	
—102.3			

Die Temperatur des Eutektikums der festen Überchlorsäure und des ersten Hydrats liegt also bei —102°; wirklich war bei dieser Temperatur aus der absoluten Unbeweglichkeit des Thermometers zu folgern, dafs alle Flüssigkeit erstarrt war. Bedenken

wir nun, dafs das Toluolthermometer 10° niedriger angewiesen hätte, so finden wir für die Temperatur des Eutektikums und also auch für den Schmelzpunkt der reinen Überchlorsäure —112°.

b) Schmelzkurve des Hydrats $HClO_4H_2O$.

Die Analyse dieses Hydrats, welche schon von ROSCOE gemacht ist, habe ich nicht wiederholt, um so mehr nicht, weil die Schmelzkurve bei der Zusammensetzung $HClO_4 \cdot H_2O$ ein sehr deutliches Maximum zeigt. Das Hydrat kristallisiert in langen Nadeln, welche scharf bei 50° schmelzen. Für die Bestimmungen oberhalb 30° benutzte ich ein Thermometer nach ANSCHÜTZ, das mit einem Normalthermometer verglichen worden war.

Die Schmelzkurve dieses Hydrats (Fig. 1) hat von allen die gröfste Ausdehnung; sie erstreckt sich fast von 0 bis zu 63.5 Mol.-Proz. Wasser. Hier hat man wieder einen eutektischen Punkt; bei Abkühlung scheidet sich bei —23.6° ein Konglomerat des ersten und des zweiten Hydrats ab. Um zu zeigen, wie deutlich die eutektischen Temperaturen im allgemeinen nach der thermischen Methode zu bestimmen waren, habe ich in Fig. 3 eine Abkühlungskurve einer Mischung mit 74 Mol.-Proz. Wasser, deren eutektische Temperatur bei —46.5° liegt, angegeben.

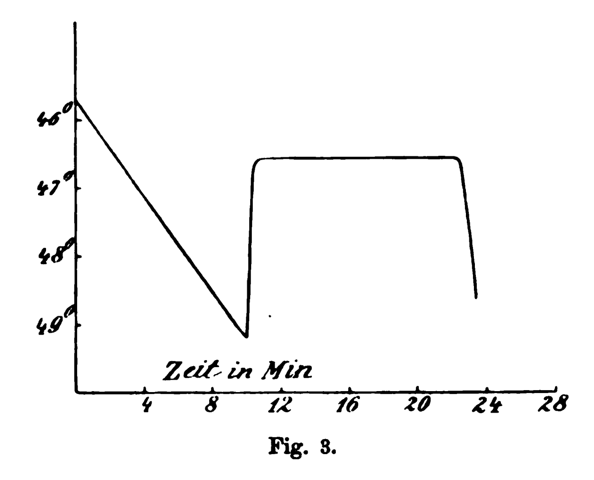


Fig. 3.

Die folgenden Punkte der Schmelzkurve des ersten Hydrats wurden bestimmt.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungspunkt	Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungspunkt
6.0	−40.0°	43.4	48.0°
9.3	−21.5	50.0	50.0
16.7	2.2	52.1	49.6
19.8	12.0	56.3	40.0
22.3	17.0	59.2	28.6
28.5	27.5	62.0	3.0
40.1	45.0	63.0	−12.5

c) Schmelzkurve des Hydrats $HClO_4 \cdot 2H_2O$.

Dieses erste der neuen, von mir gefundenen Hydrate ist von mir auf die schon angegebene Weise analysiert. Es wurde mittels der Zentrifuge als eine schön kristallisierte weiſse Masse von der Mutterlauge getrennt und schmolz bei −17.8. Eine Flüssigkeit mit 69 Mol.-Proz. Wasser setzte dieselben Kristalle ab, welche nach Zentrifugieren einen Wassergehalt von 66.74 Mol.-Proz. zeigten (statt 66.67).

Die folgenden Punkte der Schmelzkurve sind beobachtet worden.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungspunkt	Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungspunkt
64.0	−21.5°	71.43	−30.3°
66.67	−17.8	72.0	−34.0
67.5	−18.0	72.75	−41.0
70.1	−24.0	73.0	−44.0

Bei dem Teile der Schmelzkurve über 71 Mol.-Proz. H_2O traten, wie am besten aus der Kurve I zu sehen, fürs erste weniger stabile Kristallisationen auf.

Ich werde hier etwas ausführlich die Weise angeben, durch die es mir gelungen ist, die richtige Lage der Schmelzkurven stabiler und metastabiler Kristalle, die sich aus denselben Gemischen abscheiden, zu bestimmen.

Als ich eine Mischung mit 72.8 Mol.-Proz. Wasser abkühlte, entstand nach Aufhebung der Überschmelzung eine Kristallmasse, welche bei −41° verschwand. Der Enderstarrungspunkt war −46.5°, das ist dieselbe eutektische Temperatur, welche ich für alle Punkte der Schmelzkurve des zweiten Hydrats rechts von ihrem Maximum gefunden hatte. Wenn die ganz erstarrte Mischung während einiger

Zeit bis etwa -76^0 abgekühlt worden war, erhöhte sich die Temperatur plötzlich und konnte ich mit den Augen den Umschlag in eine andere Kristallart bemerken. Die Kristalle fingen nun nicht mehr bei -46.5^0, sondern bei -37^0 zu schmelzen an; die Temperatur, wobei die letzten Kristalle verschwanden, war -30^0 geworden. Einen Augenblick vor dem Verschwinden der letzten Kristalle wiederum ins Kühlbad gestellt, vermehrte sich die Quantität der Kristalle schnell unter Temperaturerniedrigung bis -37^0, bei welcher Temperatur das Thermometer längere Zeit konstant blieb, bis alle Flüssigkeit fest geworden war. Es war also eine neue eutektische Temperatur derselben Mischung. Ganz dasselbe wiederholte sich bei einer Mischung der Zusammensetzung $HClO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$.[1] Zuerst fand ich die Anfangs- und Enderstarrungstemperaturen bei -30.3^0 und bei -46.5^0. Nachdem ich den Umschlag, welcher wieder deutlich mit dem Auge zu verfolgen war, durch Abkühlung hervorgerufen hatte, wurde der Endschmelzpunkt bei -29.8^0 gefunden. Ein Unterschied mit der vorigen Mischung bestand darin, dafs nun alle Flüssigkeit bei -29.8^0 erstarrte und die kristallisierte Masse auch wieder gänzlich bei dieser Temperatur schmolz, so dafs es sehr wahrscheinlich war, dafs ich ein Hydrat von der genannten Zusammensetzung in Händen hatte. Durch Impfung dieser Kristalle in die vorige Mischung im Zustande der Überschmelzung sah ich die Kristallisation gleich anfangen und der Endschmelzpunkt war gleich dem, welchen ich nach dem Umschlag dieser Mischung gefunden hatte.

Wenn es nun wirklich ein Hydrat $HClO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$ gäbe und wirklich die Verknüpfung der Kurven der Hydrate mit 2 und mit $2^1/_2$ Mol. Wasser wäre, wie es in der Figur abgebildet ist, so kann eine Mischung mit z. B. 70.2 Mol.-Proz. Wasser, worin die Kristallisation bei -24^0 anfängt, ein Eutektikum bei -46.5^0 nur dann zeigen, wenn bei -30^0 die Kristallisation des Hydrats mit $2^1/_2$ Mol. Wasser ausbleibt. War die Mischung, während sich das zweite Hydrat absetzte, unter -30^0 abgekühlt worden und wurden dann Kristalle des folgenden Hydrats darin eingeimpft, so sollte bei -30^0 ein Eutektikum gefunden werden. So zeigte es sich; nach der Impfung erstarrte alle Flüssigkeit, indem das Thermometer -30^0 anwies.

Ein dritter Enderstarrungspunkt, den diese Mischung noch zeigen kann, wird später besprochen werden.

[1] 71.43 Mol.-Proz. H_2O.

d) Schmelzkurve des Hydrats $HClO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$.

Es war noch nötig, das Hydrat in reinem Zustand abzusondern, zu analysieren und die Ausdehnung seiner Schmelzkurve zu bestimmen.

Aus einer Flüssigkeit mit 72.5 Mol.-Proz. Wasser wurde das Hydrat als eine schön kristallisierte Masse abgeschieden. Die Kristalle enthielten nach Zentrifugieren 71.52 Mol.-Proz. Wasser (statt 71.43 theoretisch).

Folgende Punkte der Kurve dieses Hydrats wurden bestimmt:

Mol.-Proz. Wasser	Anfangserstarrungspunkt
71.43	-29.8°
72.75	-30.0
74.00	-32.0
75.00	-37.2

Die Kurve schliefst sich zur linken Seite fast genau beim Schmelzpunkte des Hydrats an die Kurve des zweiten Hydrats an. Doch liegt der Schmelzpunkt (-29.8°) noch 0.5° höher als die Temperatur (-30.3°), wobei sich aus derselben Flüssigkeit das zweite Hydrat abscheidet. Daraus folgt, dafs das Hydrat mit $2^1/_2 H_2O$ noch einen wirklichen Schmelzpunkt hat, dafs aber dieser Punkt fast vollkommen zusammenfällt mit dem eutektischen Punkte, worin es zusammen mit dem zweiten Hydrat auftritt.

An der rechten Seite dehnt sich die Schmelzkurve nicht nur bis zum Punkte, wo sie auf die Kurve des stabilen Hydrats mit $3H_2O$ stöfst, aus, sondern noch etwas weiter, wodurch eine Begegnung mit der Kurve für die Mischkristalle I eintritt, worüber später.

e) Schmelzkurve des Hydrats $HClO_4 \cdot 3H_2O\beta$.

Die Existenz dieses Hydrats wurde von mir durch die Beobachtung bewiesen, dafs eine Mischung von der Zusammensetzung $HClO_4 \cdot 3H_2O$ bei -43.2° gänzlich erstarrte und wieder schmolz und auch durch die Analyse. Denn wiewohl dieses Hydrat niemals als beständige Form auftritt, bildet es doch gut isolierbare Kristalle, die sich leicht von der Flüssigkeit trennen lassen. So fand ich den Wassergehalt auf 74.8 Mol.-Proz. (statt 75.0).

Die folgenden Punkte der Kurve wurden bestimmt.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangserstarrungspunkt
74.0	-44.5^0
75.0	-43.2
75.5	-43.5
76.0	-44.0
77.5	-47.8

Nach der linken Seite schliefst die Kurve sich der des zweiten Hydrats an, mit dem es das Eutektikum bei -46.5^0 bildet. An der anderen Seite konnte ich die Kurve nicht mit vollkommener Gewifsheit weiter fortsetzen, als bis an die Zusammensetzung mit 77.5 Mol.-Proz. Wasser. In diesem Falle habe ich dieselbe weiter in der Zeichnung punktiert. Meine Vermutung hierüber werde ich später noch im kurzen besprechen.

f) Schmelzkurve des Hydrats $HClO_4 \cdot 3H_2O\alpha$.

Auch die Analyse dieses bei -37^0 schmelzenden Hydrats ist mit gutem Erfolge ausgeführt. Der Wassergehalt der Kristalle betrug 74.6 Mol.-Proz. (statt 75.0 nach der Formel). Hierbei ist zu bemerken, dafs die Analyse des Hydrats mit 3 Mol. Wasser in der Weise gemacht wurde, dafs ich alle isolierten Kristalle zusammen mit Wasser bis auf 250 ccm verdünnte und jedesmal 25 ccm pipettierte, eine Methode, welche wegen des Gebrauches der Pipette der vorigen in Genauigkeit etwas nachsteht. Das Resultat der Analyse ist aber hinreichend genau, ich habe deshalb die Analyse nicht auf andere Weise wiederholt, um so mehr nicht, weil eine Mischung von der Zusammensetzung des Hydrats ganz und gar bei einer bestimmten Temperatur erstarrte und bei Erwärmung wieder schmolz.

Die β-Modifikation ändert sich schon durch geringe Abkühlung in die α-Form um.

Von diesem Hydrat ist der stabile Teil der Schmelzkurve sehr klein, er erstreckt sich von Mischungen mit 75 bis zu solchen mit 76.3 Mol.-Proz. Wasser. Die Möglichkeit, die Linie nach der linken Seite unterhalb jener des Hydrats mit $2^1/_2$ Mol. Wasser fortzusetzen, bemerkte ich am ersten bei einer Mischung mit 73 Mol.-Proz. Wasser, welche, nachdem sie durch Abkühlung das zweite Hydrat abzusetzen angefangen hatte und bei -46.5^0 gänzlich erstarrt war zu einer Mischung der Hydrate $HClO_4 \cdot 2H_2O$ und $HClO_4 \cdot 3H_2O\beta$,

nachdem sie einige Zeit auf -76^0 abgekühlt gehalten war, einen Endschmelzpunkt bei -38.8^0 und einen Enderstarrungspunkt bei -39.4^0 zeigte.

Dieselbe Mischung darauf in überschmolzenem Zustande mit dem Hydrat 3α geimpft, gab wieder dieselbe Kristallisation, so dafs also bewiesen war, dafs der gefundene Schmelzpunkt zu der Schmelzkurve dieses Hydrats gehörte.

Es ist nun sogleich deutlich, dafs einige Mischungen mit dem Anfangserstarrungspunkte auf der Schmelzkurve des zweiten Hydrats noch einen dritten eutektischen Punkt zeigen können, nämlich bei -39.4^0, bei welcher Temperatur die übrig gebliebene Flüssigkeit erstarrt zu einem Konglomerat des zweiten Hydrats und der α-Form des dritten, das hier aber metastabil ist in Hinsicht auf das Hydrat mit $2^1/_2$ Mol. Wasser.

Nach der rechten Seite ist die Schmelzkurve fortzusetzen bis zu der Zusammensetzung, bei welcher sie der Kurve des folgenden Hydrats mit $3^1/_2$ Mol. Wasser begegnet. Man bekommt das Hydrat in diesen Lösungen entweder durch den Umschlag der niedriger schmelzenden β-Modifikation oder durch Impfung. Der Umschlag zu den Mischkristallen I, welcher jenseits $76.3\,^0/_0$ H_2O eintreten kann, tritt so selten auf, dafs fast die ganze Schmelzkurve untersucht worden war, bevor ich noch etwas von der Existenz dieser Mischkristalle vermutete.

Die weitere Fortsetzung bis zu $80\,^0/_0$ H_2O kommt sofort zur Sprache.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangserstarrungspunkt
73.0	-38.8^0
74.0	-37.5
75.0	-37.0
76.0	-37.6
77.25	-39.5
77.5	-40.5

g) Schmelzkurve des Hydrats $HClO_4 \cdot 3^1/_2 H_2O$.

Der Schmelzpunkt dieses Hydrats ist -41.4^0.

Diese Kristallisation entsteht immer nach bisweilen sehr langwieriger Abkühlung aus mehr glasartigen Formen, welche sehr langsam entstanden und sehr leicht wieder schmolzen, so dafs ihre

Schmelzpunkte in der Nähe von -60^0 nicht ganz genau zu bestimmen waren.

Wenn dieses Hydrat sich ausscheidet, haben wir, wie aus der Figur hervorgeht, immer mit einem weniger stabilen Zustande zu tun, weil stets ein Umschlag zu den Mischkristallen I auftreten kann. Doch habe ich kein einziges Mal, auch nicht nach langwieriger Abkühlung bei -76^0 diesen Umschlag stattfinden gesehen. Die relative Beständigkeit ist also sehr grofs.

Die folgenden Punkte sind bestimmt worden.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangserstarrungspunkt
76.5	-43.0^0
77.78	-41.4
79.0	-42.3
80.0	-45.0
81.0	-50.5

Die Kurve erstreckt sich von Mischungen mit 76.2 Mol.-Proz. Wasser (eutektische Temperatur -44.3^0) bis zu Mischungen mit 81.2 Mol.-Proz. Wasser (eutektische Temperatur -52.5^0).

Die Analyse dieses Hydrats ist nicht gelungen. Die Kristalle waren derartig, dafs sie nicht hinreichend von der Flüssigkeit abzuscheiden waren. War die Verbindungsröhre des zum Zentrifugieren benutzten Apparates etwas weit, so gingen die Kristalle mit der Flüssigkeit hindurch, wurde sie etwas enger genommen, so verstopften die Kristalle den Stiel. Die einzige Methode eine trockene Kristallmasse zu bekommen, war diese, dafs ich alle Flüssigkeit erstarren liefs und dann, nachdem ich die Röhre in die Zentrifuge gestellt hatte, langsam drehte. Es hinterblieb dann nach einiger Zeit ein kleiner kugelförmiger Klumpen von Kristallen, worin aber sehr wohl Kristalle von dem sich bei der eutektischen Temperatur abscheidenden zweiten Komponenten anwesend sein könnten. Die Schmelzung doch fand wegen des grofsen Temperaturunterschiedes mit der Umgebung ziemlich schnell statt und die letzten Kristalle waren aus dem mittleren Teil der festen Masse herrührend. Wirklich zeigte die Analyse, dafs die Kristalle in diesem Falle immer die Zusammensetzung der Flüssigkeit, aus welcher sie entstanden, hatten.

Ging die Schmelzung langsam von statten dadurch, dafs ich die Röhre der Zentrifuge, worin sich das Apparatchen befand, selbst

mit einer Flüssigkeit auffüllte, welche nur wenig niedrigere Temperatur hatte, als die Schmelztemperatur des Hydrats, so fiel die Kristallmasse auseinander und die Trennung gelang wiederum nicht, weil die Kristalle mit der Flüssigkeit durchgingen oder den Stiel verstopften.

Die Tatsache, daſs das Maximum der Kurve gerade bei der Zusammensetzung $HClO_4.3^1/_2H_2O$ gelegen ist, macht die Existenz einer Verbindung von dieser Zusammensetzung einigermaſsen wahrscheinlich, ist aber nicht vollkommen beweisend, das Maximum in einer Reihe von Mischkristallen konnte auch ganz gut dieser Konzentration entsprechen.

Wenn hier wirklich ein Hydrat von der genannten Zusammensetzung vorliegt, so haben wir wieder die Merkwürdigkeit, daſs seine Schmelzkurve sich gerade im Schmelzpunkt an die Kurve des nächsten Hydrats 3α anschlieſst, ebenso wie dieses an die Kurve des Hydrats mit $2^1/_2H_2O$ und letzteres an die Kurve des zweiten Hydrats sich anschloſs.

h) Reihe der Mischkristalle II.

Aus den besonderen Erscheinungen, welche bei der Erstarrung einiger Mischungen auftraten, deren Schmelzpunkte auf dieser Kurve gelegen waren, zeigte es sich sogleich, daſs sich hier bei Abkühlung Mischkristalle aus der Flüssigkeit abscheideten. Indem doch, wenn Mischkristalle nicht auftreten, die Mischungen an jeder Seite des Maximums gelegen eine bestimmte eutektische Temperatur zeigen, waren hier die Enderstarrungspunkte auf einer kontinuierlichen Kurve gelegen; überdies wurde bei diesen Mischungen die Temperatur, bei welcher die letzte Flüssigkeit erstarrte, nicht dadurch angegeben, daſs die Temperatur während einiger Zeit konstant blieb, sondern nur dadurch, daſs nach der totalen Erstarrung die Temperatur wiederum schneller sank, wie während der Kristallisation. Weil die Analyse der Mischkristalle nicht gelang, habe ich in Fig. 4 die Abkühlungskurven einiger Mischungen abgebildet.

Es zeigten sich nur Mischungen innerhalb eines sehr kleinen Gebietes von Konzentrationen hierfür geeignet. Zur rechten Seite sinkt die Linie der Enderstarrungspunkte sehr rasch und die Linie der Anfangserstarrungspunkte begegnet bald der Eiskurve, wodurch ein eutektischer Punkt auftritt, so daſs viele Mischungen, welche Mischkristalle abzusetzen anfangen, hier wiederum einen Ender-

starrungspunkt bekommen. Zur linken Seite kommt man sehr bald im Gebiete der weniger stabilen Zustände und zugleich bei Temperaturen, bei welchen die Kristallisation nur äufserst langsam stattfindet.

Eigentümlich ist es, dafs, indem man übrigens im allgemeinen aus dem Ansehen der gänzlich kristallisierten Masse nichts folgern kann, in diesem Falle das Ansehn der festen Masse für die Existenz der Mischkristalle spricht. Alle Mischungen doch, welche ich untersuchte, auch die von dem nun besprochenen Teile der Schmelzkurve,

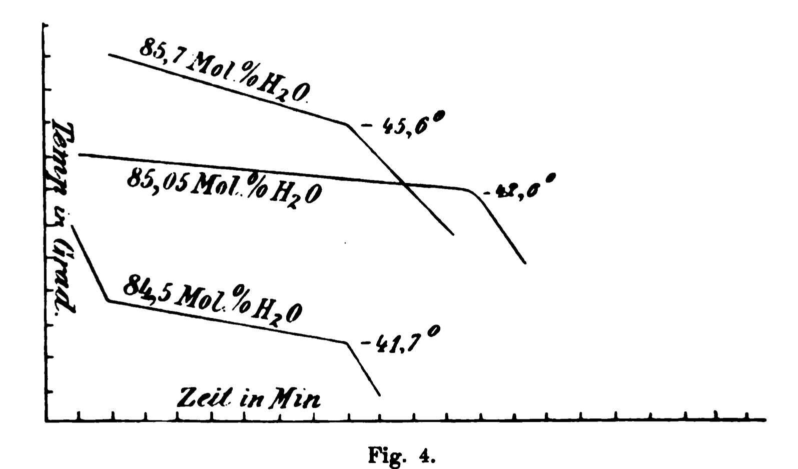


Fig. 4.

welche schliefslich bei einer eutektischen Temperatur gänzlich erstarrten, waren nach der Erstarrung schneeweifs und vollkommen undurchsichtig, indem man bemerken konnte, dafs, wenn sich bei der eutektischen Temperatur die zweite feste Phase auszuscheiden anfing, das äufsere Ansehen der Masse sich gänzlich änderte. Die Mischungen des Teiles der Schmelzkurve, welche nicht am Ende bei einer eutektischen Temperatur gänzlich erstarrten, waren nach der Erstarrung hell wie Glas und vollkommen durchsichtig, indem auch nicht bei einer bestimmten Temperatur das äufsere Ansehen der Masse sich geändert hatte, so dafs man schliefsen konnte, dafs sich nur eine Kristallart im Röhrchen befand.

Doch ist zu bedauern, dafs aller genommenen Mühe ungeachtet, die Analyse der Kristalle nicht gelungen ist. Will man Mischkristalle analysieren, so ist es notwendig, vor der Trennung die Temperatur der Mischung während einiger Zeit konstant zu halten, damit man Sicherheit habe, dafs der feste Stoff wirklich die Zu-

sammensetzung hat, welche mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht.

Die Flüssigkeiten dieser Kurve gaben aber, auch bei langsamer Kristallisation, solche feine Kristalle, dafs sie durch Zentrifugieren nicht zu isolieren waren. Ich wandte darauf wieder die Methode an, zuerst alle Flüssigkeit erstarren zu lassen und dann, während des Zentrifugierens, die Kristallmasse teilweise aufschmelzen zu lassen. In diesem Falle ist es natürlich völlig irrig zu meinen, dafs das Gleichgewicht zwischen festem Stoffe und Flüssigkeit eingetreten sei, weil die Schmelzung von aufsen her stattfindet und überdies alle entstandene Flüssigkeit sogleich von den Kristallen weggeschleudert wird. Die Methode gab denn auch kein Resultat, Flüssigkeit und Kristalle hatten immer fast dieselbe Zusammensetzung, ausgenommen bei einer Mischung mit 87.0 Mol.-Proz. Wasser, welche Kristalle mit 85.8 Mol.-Proz. Wasser ausschied; zwei Werte, welche mit dem Verlaufe der Linien der Anfangs- und Enderstarrungspunkten ganz gut übereinstimmen.

Noch habe ich einige anderen Methoden zur Trennung der Kristalle von der Flüssigkeit versucht. So z. B. Filtrierung über Asbest bei bestimmter Temperatur, eine Methode, welche wegen der starken Viskosität der Flüssigkeiten bei dieser niedrigen Temperatur fehlschlug.

Nachdem ich noch vergebens versucht hatte, die Kristalle mit einem Stabe am Boden des Schmelzröhrchens zusammenzupressen, habe ich meine Bestrebungen unterbrochen, nicht mutmafsend, dafs die Schmelzkurve des Systems Überchlorsäure und Wasser noch einen Zweig aufweisen würde, wobei die feste Mischung auch durch Analyse angezeigt werden konnte.

Mol.-Proz. H_2O	Anfangserstarrungspunkt	Enderstarrungspunkt
82.5	−46.0°	−51.8°
82.8	−45.0	−50.5
83.3	−43.0	−48.0
83.6	−42.0	−46.0
84.5	−41.0	−41.7
85.05	−41.8	−42.6
85.73	−43.2	−45.6
86.78	−46.0	−58.0
87.0	−47.5	−57.5
87.5	−50.0	−57.5
88.2	−53.5	−58.0

Vorstehende Tabelle gibt die Anfangs- und Enderstarrungspunkte der Mischkristallreihe II.

i) Reihe der Mischkristalle I.

In der langen Zeit, worin ich mich mit der Untersuchung beschäftigt hatte, hatte ich nur einmal einen Anfangserstarrungspunkt gefunden, der auf dieser Kurve gelegen war, und wiewohl ich es mehrere Male versucht hatte, war es mir doch nicht gelungen, diese Art der Kristallisation wieder zu bekommen. Unerwartet jedoch bekam ich in einer Mischung, 77 Mol.-Proz. Wasser enthaltend, nach Aufhebung der Überschmelzung eine Kristallmasse, welche bei -35.5^0 wiederum verschwand, und welche diese Erscheinung alle folgenden Tage wiederholte, so dafs ich nun die gewünschten Kristalle nach Belieben bekommen konnte. Ebenso wie die der anderen stabilen Hydrate zeichneten die Kristalle sich durch ihre gut ausgesprochene Form aus, es waren kurze, dicke Stäbchen, welche bald zu Boden sanken.

Durch Impfungsversuche wurde der Verlauf der Kurve, zu welcher dieser Punkt gehörte, bestimmt; sie erstreckt sich von der Zusammensetzung mit 75.4 bis zu derjenigen mit 82.3 Mol.-Proz. Wasser. Man sieht hieraus, dafs sie sich zur linken Seite unter die Schmelzkurve des Hydrats $HClO_4.3H_2O$ α ausdehnt, und hierdurch ist das Auftreten von einigen eutektischen Punkten in dieser Nähe zu erklären. Ich habe früher schon mitgeteilt, dafs die Schmelzkurve des Hydrats mit $2^1/_2$ Mol. Wasser nicht ihr Ende dort hat, wo sie auf die Linie des stabilen Hydrats mit 3 Mol. Wasser stöfst, aber dafs sie weiter verfolgt werden kann. Dieses schlofs ich aus der Tatsache, dafs Mischungen mit 74 und mit 75 Mol.-Proz. Wasser, wenn sie angefangen hatten, das Hydrat mit $2^1/_2$ Mol. Wasser abzusetzen, eutektische Punkte zeigten bei -42.3^0. Bei dieser Temperatur mufs also die Schmelzkurve des genannten Hydrats endigen und dieses ist nun leicht zu erklären, weil sie dort der Linie der Mischkristalle I begegnet. Sie mufs hier sehr steil sinken, denn eine Mischung mit 75.5 Mol.-Proz. Wasser gehört nicht mehr, wie ich aus Impfungsversuchen ersah, zu der Linie dieses Hydrats.

Diese Voraussetzungen wurden nun genügend durch folgendes bewiesen. Impfung der Mischkristalle I in eine überschmolzene Lösung mit 75.55 Mol.-Proz. Wasser gab plötzlich eine reichliche Kristallisation mit dem Endschmelzpunkte bei -41.8^0 und mit dem Eutektikum bei -42.3^0, bei welcher Temperatur sich also nebst den Mischkristallen das Hydrat $HClO_4.2^1/_2H_2O$ auszuscheiden an-

fängt. Dieses ist also vollkommene Übereinstimmung mit der Behauptung, dafs die Schmelzkurve des genannten Hydrats sich bis dahin erstrecke, wo sie der Kurve der Mischkristalle I begegnet. Nennenswert ist es nun noch, dafs es geschehen konnte, dafs das Eutektikum bei —42.3° nicht auftrat und dafs in diesem Falle ein Eutektikum bei —43.8° erschien, wo die Kurve der Mischkristalle auf die des Hydrats 3β stöfst und dieses Hydrat sich also als zweiter Bestandteil des Eutektikums abzusetzen anfängt.

Ich kehre nun wieder zu der Beschreibung der Kurve selbst zurück. Ihr Maximum liegt bei ungefähr 78 Mol.-Proz. Wasser, eine Tatsache, welche zu der Meinung Veranlassung gab, dafs die Linie die Schmelzkurve eines Hydrats mit $3^1/_2$ Mol. Wasser sein konnte. Die Analyse der festen Phasen, welche die verschiedenen Mischungen ausscheideten, zeigte aber deutlich, dafs dieses nicht der Fall ist.

Wie schon erwähnt, sind die Kristalle gut ausgebildet, sie bleiben denn auch nach dem Zentrifugieren als eine ganz trockene weifse Masse zurück. Nach der Erfahrung bei der Analyse der Hydrate mit 2 und mit $2^1/_2$ Mol. Wasser aus Lösungen, deren Zusammensetzung merklich von derjenigen des Hydrats verschieden waren, ist es zweifellos, dafs auch in diesem Falle die Zusammensetzung der festen Phase nicht merkbar durch anhaftende Mutterlauge geändert wurde.

Flüssigkeiten mit einer Zusammensetzung nur wenig von der des Maximums unterschieden gaben Kristalle, deren Wassergehalt zu 78.7; 78.9; 78.6; 78.9 Mol.-Proz. gefunden wurde. Eine Flüssigkeit mit 78.2 Mol.-Proz. Wasser gab Kristalle mit 78.55 Mol.-Proz., also Kristalle mit einem Wassergehalte, noch mehr von dem eines Hydrats mit $3^1/_2H_2O$ verschieden als die Flüssigkeit, woraus sie entstanden waren. (Das Hydrat würde 77.78 Mol.-Proz. Wasser enthalten). Besonders dieses letztere zeigt deutlich, dafs wir es hier mit keinem Hydrate, sondern mit einem Mischkristalle zu tun haben.

Die weiteren Analysen bestätigen dieses.

Wassergehalt der Flüssigkeit (in Mol.-Proz.)	Wassergehalt des festen Stoffes (in Mol.-Proz.)
76.2	77.09
78.2	78.54
80.0	78.83
81.2	80.12
82.0	80.86

Im Gegensatz zu der Kurve der Mischkristalle II konnten bei der jetzigen Schmelzkurve die zugehörigen Mischkristalle analysiert werden. Dagegen liefs jetzt die Bestimmung der Enderstarrungspunkte zu wünschen übrig.

Es ist bemerkenswert, dafs bei den bisher der Theorie Prof. BAKHUIS ROOZEBOOMS zufolge untersuchten Beispielen von Mischkristallen die Änderung in Zusammensetzung der zuerst ausgeschiedenen Kristalle bei Abkühlung so rasch verläuft. Jedoch fand REINDERS[1] bei den Mischkristallen von Quecksilberjodid und Quecksilberbromid ein Beispiel, dafs diese Änderung bei Abkühlung nicht so leicht stattfindet.

Bei Abkühlung einer geschmolzenen Mischung dieser beiden Stoffe war nämlich alle Flüssigkeit noch nicht erstarrt bei der Temperatur, bei welcher dieses nach dem Verlauf der beiden Linien, welche die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten mit dabei gehörigem festem Stoffe angeben, wohl der Fall hätte sein müssen. Dasselbe ist nun in viel stärkerem Mafse hier der Fall.

Kühlt man z. B. eine Mischung mit 80 Mol.-Proz. Wasser ab, so würde nach den Resultaten der Analysen bei -39^0 ungefähr die ganze Masse kristallisiert sein müssen. Dieses nun ist nicht der Fall, die zuletzt übriggebliebene Flüssigkeit erstarrt gänzlich bei -47.2^0. Es hat sich also offenbar bei der Abkühlung die Änderung der Zusammensetzung der zuerst entstandenen Kristalle nicht so leicht vollzogen und es ist leicht zu zeigen, dafs dadurch bei -39^0 die Flüssigkeit noch nicht ganz und gar erstarrt ist.

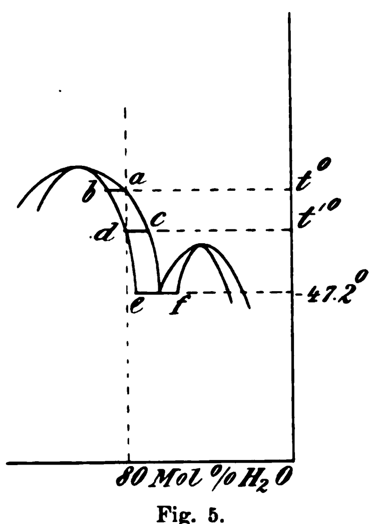


Fig. 5.

Nach der Theorie fängt die Flüssigkeit a bei t^0 an, festen Stoff abzusetzen und bei der Temperatur t' mufs noch eine unendlich kleine Quantität der Flüssigkeit c übrig geblieben sein, welche alsdann zu festem d erstarrt, indem während der Abkühlung sich die

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 32 (1900), 494.

Zusammensetzung der Kristalle b in die der Kristalle d ändert. Findet diese Umsetzung nun nicht oder nur teilweise statt, so ist bei der Temperatur t' noch eine endliche Quantität der Flüssigkeit übrig und diese ist unter Abscheidung des zugehörigen festen Stoffs noch weiter abzukühlen. Nun ist es von den Umständen abhängig, ob diese Quantität der restierenden Flüssigkeit noch hinreicht, um, bevor die Temperatur -47.2° erreicht worden ist, noch Flüssigkeit übrigzulassen, welche in diesem Falle zu einem Konglomerat von Mischkristallen e und Mischkristallen f erstarren würde. Merkwürdig ist es, dafs dieselbe Erscheinung nicht bei den Mischkristallen II auftritt. Dadurch kann die Verzögerung nicht allein auf Rechnung der niedrigen Temperatur geschoben werden. Vielleicht ist diese Tatsache so zu erklären, dafs bei den Mischkristallen II durch ihre besondere Feinheit die besprochene Änderung in Zusammensetzung viel leichter stattfindet.

Zuletzt seien die Bestimmungen der Anfangserstarrungspunkte der Mischkristallreihe I zusammengestellt.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungspunkt	Mol.-Proz. Wasser	Anfangs-erstarrungspunkt
75.55	-41.8°	79.6	-34.2°
76.5	-36.5	80.0	-35.2
77.0	-35.0	80.9	-37.7
77.5	-34.2	81.6	-39.8
77.8	-34.1	82.0	-43.5
78.5	-34.0		

k) Die Eiskurve.

Der Erstarrungspunkt des Wassers wird durch Hinzufügung einer hinreichenden Menge Überchlorsäure 57.5° erniedrigt. Die Frage, ob sich bei der Erstarrung von Mischungen, deren Anfangserstarrungspunkte auf der Gefrierkurve gelegen sind, reines Eis auszuscheiden anfängt, oder ob der feste Stoff auch etwas feste Überchlorsäure enthält, konnte nicht durch Analyse entschieden werden. Die flockigen, auf der Flüssigkeit schwebenden Eiskristalle waren nicht hinreichend von der Flüssigkeit zu trennen.

Mischungen mit nur 2 Mol.-Proz. Säure zeigten aber bereits bei Abkühlung bis -57.5° noch deutlich den eutektischen Punkt, so dafs die Quantität der Säure in den Eiskristallen jedenfalls kleiner als dieser Gehalt sein wird.

Mol.-Proz. Wasser	Anfangserstarrungspunkt
89.0	−54.0°
91.0	−34.5
93.0	−21.0
95.9	−10.0
100.0	0

Aus dem Schnittpunkt der Eiskurve mit der Kurve für Mischkristalle II findet man 88.7 Mol.-Proz. H_2O für die Zusammensetzung des Eutektikums.

l) Schmelzpunkte unsicherer Bedeutung und Erstarrungsschema der stabilen festen Phasen.

Im Laufe der Untersuchung sind noch einige Anfangs- und Enderstarrungspunkte beobachtet, deren Erklärung ich nicht mit Sicherheit geben kann, weil es nicht durch Impfungsversuche festgestellt werden konnte, welche Punkte zu derselben Schmelzkurve gehörten. Bei den nun zu besprechenden Mischungen ist nämlich die Kristallisationsgeschwindigkeit bei den weniger stabilen Formen äufserst klein. Es sei, dafs die Flüssigkeiten von selbst zu kristallisieren anfangen, es sei, dafs sie mit anderen Kristallen geimpft werden, der feste Stoff nimmt nur langsam in Quantität zu, so dafs ich ganz und gar nicht die Erscheinung observierte, welche in anderen Fällen nach Beendigung der Überschmelzung auftritt. Aufserdem konnte aus dem äufseren Ansehn der Kristalle sehr wenig gefolgert werden; oft hatte der feste Stoff ein glasartiges Ansehen und man konnte keine gesonderte Kristalle unterscheiden. Folgende Anfangserstarrungspunkte

−60° bei einer Mischung mit 80 Mol.-Proz. Wasser,
−53° „ „ „ „ 81 „ „ ,
−51.8° „ „ „ „ 81.5 „ „ ,
−48.3° „ „ „ „ 82 „ „ ,

konnten ganz deutlich bestimmt werden, sie sind am wahrscheinlichsten so zu deuten, dafs die Linie der Mischkristalle II eine metastabile Fortsetzung hat und ungefähr bei −60° ihr Ende hat. Dies stimmt überdies mit vielen bei dieser Temperatur gefundenen Enderstarrungspunkten. Dafs diese letzteren für unterschiedene Mischungen etwas verschieden gefunden worden sind, kann eine

Folge der Langsamkeit der Kristallisation sein. Dadurch konnte nur angenähert die Temperatur bestimmt werden, bei welcher alle Flüssigkeit augenscheinlich verschwunden war. Es wäre nun am einfachsten gewesen, die Schmelzkurve des Hydrats 3β ebenso nach unten fortzusetzen, bis sie auf diese Linie stöfst, wofür folgende Punkte auch einen Grund zu geben scheinen.

-55.5^0 Anfangserstarrungspunkt einer Mischung mit 78.5 Mol.-Proz. Wasser,
-59.0^0 Anfangserstarrungspunkt einer Mischung mit 79.5 Mol.-Proz. Wasser.

Das äufsere Ansehen des festen Stoffs ist aber sehr verschieden von dem der Kristalle des genannten Hydrats, so dafs ich die Kurve punktiert angegeben habe, weil ich über ihren Verlauf keine vollkommene Gewifsheit habe.

Weiter gaben Mischungen mit 81 und 82 Mol.-Proz. Wasser bei -57.2^0 einen eutektischen Punkt. Dieser Punkt konnte aus der Begegnung der Kurve für Mischkristalle II mit der Verlängerung der Kurve für das Hydrat 3α resultieren. Dies wird durch die Tatsache gestützt, dafs ich die Kristalle der Mischung mit 80 $^0/_0$ H_2O, welche einen Endschmelzpunkt von -55^0 zeigten und oft durch Abkühlung allein entstanden, auch durch Impfung der überschmolzenen Flüssigkeit mit Kristallen 3α bekommen konnte. Auch gab eine Mischung mit 78.5 $^0/_0$ Wasser einmal eine Kristallisation, welche bei -44.5^0 verschwand.[1] Diese beiden Punkte würden eine Verlängerung der Kurve des Hydrats $HClO_4.3H_2O\ \alpha$ nach unten gestatten, bis sie auf die Kurve der Mischkristalle II stöfst. Die Impfungsversuche in der Mischung 78.5 $^0/_0$ waren aber nicht sehr beweisend. Wurde z. B. die sehr überschmolzene Flüssigkeit mit dem Hydrate 3α geimpft, so vermehrte sich die Anzahl der Kristalle fast nicht merkbar. Wurde die Temperatur der Mischung allmählich höher, dann vermehrte sich die Quantität der Kristalle beträchtlich, indem der Endschmelzpunkt dann wirklich wieder bei -45^0 gefunden wurde, wiederum in Übereinstimmung mit der Verlängerung der Kurve des Hydrats $HClO_4.3H_2O\ \alpha$.

Wenn ich diesen Tatsachen gegenüber in der Figur diese Verlängerung der Kurve 3α punktiert habe, so ist es mit dem Zwecke,

[1] Nach einiger Zeit änderten sich die Kristalle und gaben jetzt als Endpunkt -42^0. Dies wäre zu erklären, wenn sie sich in das Hydrat $3^1/_2 H_2O$ umgewandelt hätten.

um einen deutlichen Unterschied zu machen zwischen den Tatsachen, welche vollkommen unzweideutig, und solchen, welche etwas unsicher geblieben sind.

In Fig. 6 habe ich schliefslich für den Teil der Schmelzkurve, der sich von 50—100 % H_2O ausdehnt, angegeben, wie die teilweise und die gänzlich erstarrten Mischungen in der Voraussetzung, dafs immer die meist stabile Kristallisation entstehe, zusammengesetzt sind.

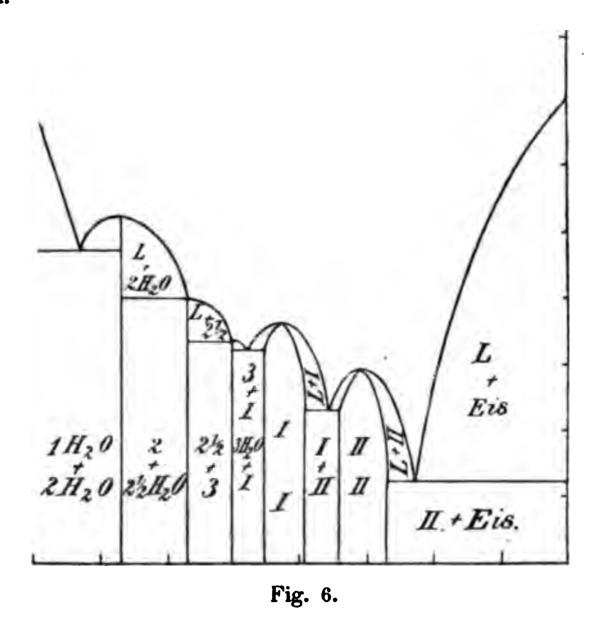


Fig. 6.

III. Die Siedepunktskurve.

Schon in der Einleitung habe ich mitgeteilt, dafs die Mischungen der Überchlorsäure mit Wasser ein Siedepunktsmaximum besitzen. Nach Roscoe ist dieses Maximum 203° C., während Dampf und Flüssigkeit, welche alsdann dieselbe Zusammensetzung haben, 72.3 Gewichtsprozente Überchlorsäure enthalten, das heifst, fast die Zusammensetzung des zweiten Hydrats, welches 73.6 % Säure enthält, besitzen. Eine verdünnte Lösung der Säure wird also unter Abgabe eines Dampfes, welcher weniger Säure als die Flüssigkeit enthält, bei Erwärmung immer konzentrierter werden, bis sie die Konzentration der Flüssigkeit mit dem Maximumsiedepunkte bekommen hat. An einer Mischung mit gröfserem Säuregehalt, und als solche benutzte Roscoe das erste Hydrat, konstatierte er, dafs sie bei 110°

unter Zersetzung Dämpfe abzugeben anfängt, welche nach der Kondensation vollkommen die Zusammensetzung der wasserfreien Überchlorsäure besitzen und dafs der Siedepunkt wieder auf 203° stieg, wonach die Zusammensetzung der Flüssigkeit wieder gleich jener welche man durch Eindampfung einer verdünnteren bekommt, geworden war.

Zur Ausdehnung unserer Kenntnis hierüber habe ich:

1. die Siedepunktskurve der Mischungen mit mehr Wasser und zugleich den Säuregehalt der Dämpfe, welche bei dem Siedepunkte mit diesen Flüssigkeiten im Gleichgewichte sind, bei Atmosphärendrucke bestimmt, und

2. den Verlauf der Siedepunktskurve der anderen Mischungen bei niedrigerem Drucke bestimmt und zugleich die Frage gelöst, ob die Überchlorsäure selbst eine bei konstanter Temperatur siedende Flüssigkeit sei, oder ob wir die Überchlorsäure als eine Mischung des Chlorheptoxyds mit Wasser zu betrachten haben.

A. Mischungen mit gröfserem Wassergehalt als die Flüssigkeit mit Maximumsiedepunkt.

Aus verschiedenen Gründen vermutete ich, dafs die Zusammensetzung des Dampfes, welchen die Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte abzugeben anfangen, im allgemeinen sehr viel von der der Flüssigkeit verschieden sein würde. Roscoe teilt schon mit, dafs beim Kochen einer verdünnten Lösung zuerst fast reines Wasser übergeht und später verdünnte Säure, bis der Siedepunkt sein Maximum erreicht hat. Beweisend ist diese Beobachtung nicht, weil bei den Versuchen der zuerst entstehende Dampf sehr wohl eine fraktionierte Kondensation hätte erleiden können.

Eine Beobachtung von mir selbst wies jedoch in dieselbe Richtung. Bei einer vorläufigen Bestimmung der Siedepunkte bemerkte ich, dafs ein Anschützthermometer, dessen Reservoir sich genau oberhalb der Oberfläche der kochenden Flüssigkeit befand, bisweilen eine Temperatur von 40—50 Graden niedriger angab, als die, welche man beobachtete, wenn das Reservoir ganz von der Flüssigkeit umgeben war. Die sehr einfache Erklärung, welche Professor Bakhuis Roozeboom in seinen „Heterogene Gleichgewichte, 2. Heft, S. 68“ von dieser Tatsache gibt und auf welche ich hier nur hinweisen kann, ist gegründet auf den grofsen Unterschied in der Zusammen-

setzung, der zwischen Dampf und Flüssigkeit bisweilen existieren kann.

Durch folgende Versuche habe ich diese Unterschiede zu bestimmen gesucht. Ich meinte zuerst dieselbe Einrichtung des Apparates zu benutzen, welche von Aten[1] zur Bestimmung des Gleichgewichts zwischen Lösung und Dampf beim System Schwefel und Chlor angewandt war. Hierbei wurde das Siedepunktsgefäſs mit der Flüssigkeit in ein Bad, dessen Temperatur nur sehr wenig höher als die des Siedepunkts der Flüssigkeit war, gestellt und das regelmäſsige Kochen befördert durch elektrische Erwärmung eines sich in der Flüssigkeit befindenden Platindrahtes. Es zeigte sich aber, daſs die Überchlorsäure auch in verdünnter, wässeriger Lösung nicht diese örtlich starke Erwärmung aushalten konnte. Schon weit unter dem Siedepunkte der Flüssigkeit fand beim Durchleiten des elektrischen Stromes eine stürmische Gasentwickelung statt, vielleicht dieselbe Zersetzung, welche stärkere Säurelösungen durch schwache Erwärmung schon erleiden, und wobei, wie sogleich beschrieben werden wird, groſse Mengen Sauerstoff entstehen.

Ich habe darauf den Versuch auf etwas andere Weise wiederholt. Der von mir angewandte Apparat ist in Fig. 7 abgebildet.

Im Halse des Kolbens *A* paſst ein Schleifstück, das an der unteren Seite ein Häkchen trägt, woran ein Anschützthermometer mittels eines Platindrahtes befestigt werden kann. Das Reservoir dieses Thermometers ist immer gänzlich von der Flüssigkeit umgeben, berührt aber den Boden des Kolbens nicht.

Dieser Apparat mit dem Hahne *K* vorläufig geschlossen und ungefähr 50 ccm der Flüssigkeit und einige Stückchen Platin enthaltend, wurde in einem Luftbade mit zwei Wänden gestellt. Das Bad hatte an zwei gegenübergestellten Seiten Mikafenstern und konnte oben von einer dicken Platte Asbest, welche nur Öffnungen zum Durchlassen der aus dem Bade hervorragenden Teile des Siedepunktsgefäſses besaſs, abgeschlossen werden.

Der Boden des Luftbades hatte in der Mitte eine runde Öffnung, auf welche der Kolben gestellt wurde. Durch diese Öffnung konnte die Flüssigkeit mittels einer kleinen Flamme erhitzt werden.

An die Seitenröhre mit dem Hahne *K*, welche durch sehr enge Öffnungen in den Mikafenstern hingestochen worden waren, wurde nun eine längere Röhre *B* mit einem Kühler befestigt.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **53** (1905), 449.

Zuerst wurde nun der Siedepunkt der Flüssigkeit, während der Hahn *K* geschlossen blieb, bestimmt. Darauf wurde das Luftbad bis zu einer sehr wenig höheren Temperatur erhitzt und die Flamme unter dem Kolben so reguliert, dafs die Flüssigkeit langsam siedete. Die Temperatur, welche ich alsdann beobachtete und welche bis auf $^1/_5{}^0$ konstant war, betrachtete ich als den Siedepunkt der Flüssig-

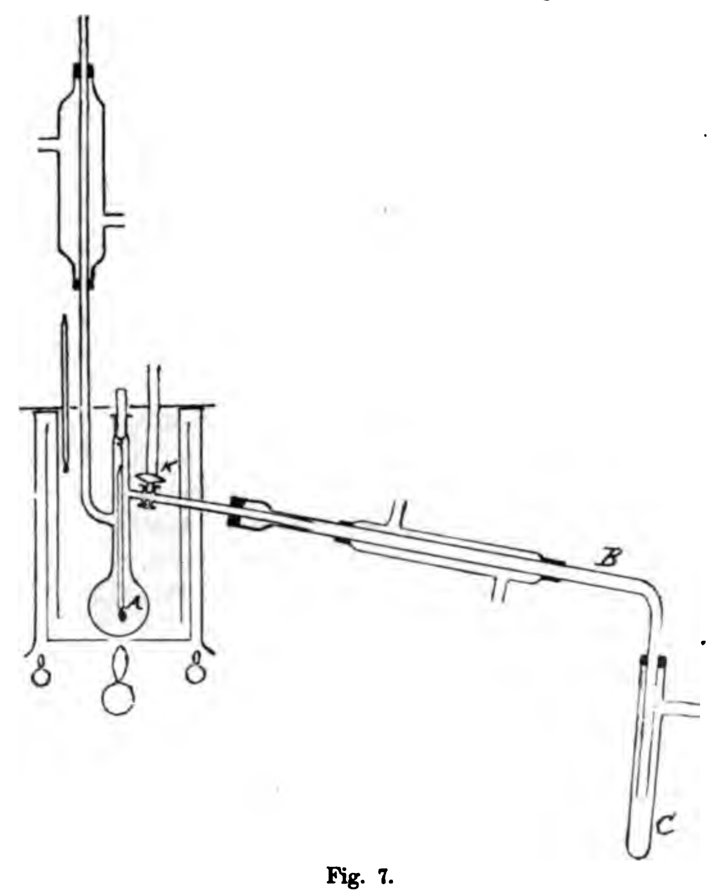


Fig. 7.

keit. Das Thermometer war mit einem Normalthermometer verglichen.

Nach der Bestimmung des Siedepunktes wurde die Temperatur des Luftbades etwa 10° erhöht, darauf wurde der Hahn *K* kurze Zeit geöffnet, bis etwa 1 ccm Flüssigkeit übergegangen war. Da die Zusammensetzung des Dampfes oft so viel von der der Flüssigkeit verschieden ist, erhöhte sich der Siedepunkt bei dieser Bewirkung

beträchtlich, bisweilen ungefähr um 8 Grad. Der Säuregehalt der übergegangenen Flüssigkeit wurde titrimetrisch mittels Barytlösung bestimmt.

Die Flüssigkeit wurde dazu aus dem Rezipient *C* in eine enge Röhre aufgesaugt und von dieser Flüssigkeit eine kleine Menge in ein gewogenes Wägegläschen mit Wasser getropft und nach Wägung titriert.

Die Resultate der Untersuchung findet man in der folgenden Tabelle vereinigt und in Fig. 8 abgebildet.

Mol.-Proz. $HClO_4$ in der Flüssigkeit	Gew.-Proz. $HClO_4$ in der Flüssigkeit	Mol.-Proz. $HClO_4$ im Dampfe	Gew.-Proz $HClO_4$ im Dampfe	Anfangssiedepunkt
31.96	72.4	31.96	72.4	203°
29.53	70.06	10.71	40.11	198.7
25.1	65.2	1.16	6.06	181.2
22.05	61.2	0.20	0.9	162.3
18.97	56.65	—	—	148.0
15.54	50.67	—	—	132.4
10.23	38.90	—	—	114.8
5.42	24.23	—	—	105.8
0.0	0.0	0.0	0.0	100

Aus dieser Tabelle geht hervor, dafs Mischungen mit 61.2 % Überchlorsäure einen Dampf abzugeben anfangen, welcher nur 1 % Säure enthält. Die Analyse des Dampfes im Gleichgewicht mit flüssigen Mischungen, deren Säuregehalt kleiner als 60 % war, konnte daher als überflüssig betrachtet werden.

Den Maximumsiedepunkt fand ich ebenso wie Roscoe bei 203°.

Für die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes bei dieser Temperatur habe ich Roscoes Werte aufgegeben. Die von mir gefundene Zusammensetzung ist davon nur um 0.5 % verschieden. Dieser kleine Unterschied ist vielleicht eine Folge der verschiedenen Erhitzungszeit der Lösung. Ich beobachtete doch, dafs die Flüssigkeiten, welche bis 200° erhitzt wurden, unter geringer Zersetzung siedeten. Ich sah alsdann einen schwachen Nebel aus dem aufrechtstehenden Kühler entweichen und die Flüssigkeit hatte nach dem Versuch einen stechenden Geruch.

Will man also eine vollkommen reine Überchlorsäurelösung erhalten, so soll man bei vermindertem Drucke destillieren; die bei gewöhnlichem Drucke rektifizierte Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 203° ist jedoch für gewöhnliche Zwecke (z. B. Kaliumbestimmung) rein genug.

B. Mischungen mit geringerem Wassergehalt als die Flüssigkeit mit Maximumsiedepunkt.

Ich habe versucht die Siedepunktskurve für diese Mischungen auch bei gewöhnlichem Drucke zu bestimmen. Ich dachte, dafs es, wenn man die Flüssigkeiten schnell erhitzte, vielleicht möglich sein würde, die Siedepunkte der auftretenden Zersetzung ungeachtet so ziemlich genau zu bestimmen. Leider war dieses nicht der Fall.

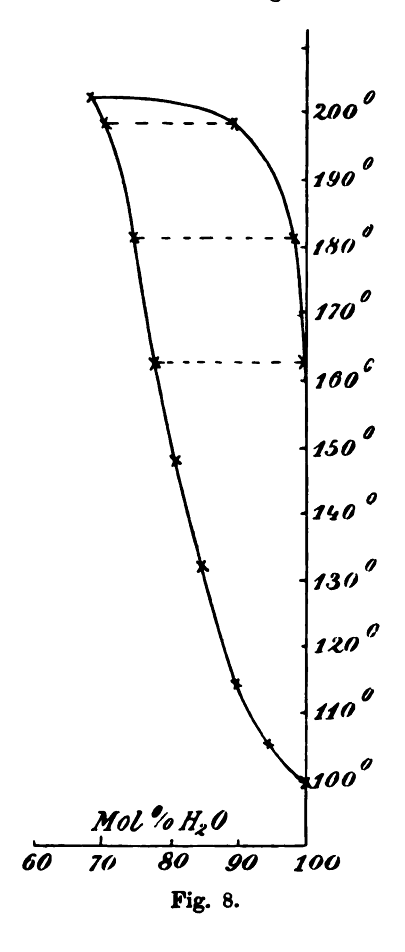


Fig. 8.

Erhitzt man z. B. das erste Hydrat, so tritt bei 110° unter Braunfärbung rasche Zersetzung ein und es findet eine so ungestüme Gasentwickelung statt, dafs der Anfangssiedepunkt nicht bestimmt werden kann.

Die in Fig. 9 abgebildete Einrichtung diente dazu, nähere Kenntnis der Zersetzungsprodukte zu bekommen.

Alle Teile des Apparates waren aneinander festgeschmolzen.

Der aufsteigende Kühler diente dazu, durch Zersetzung entstehendes Wasser zurückzuhalten.

Die U-Röhre wurde bis auf —50° abgekühlt, um leicht kondensierbare Gase zurückzuhalten, die nicht darin kondensierten wurden über Quecksilber gesammelt.

Wenn bei 110° die Zersetzung eingetreten war, entwich am Ende des Apparates in sehr grofser Menge ein ungefärbtes Gas, das als Sauerstoff erkannt wurde.

In der U-Röhre war nach einiger Zeit eine kleine Quantität einer Flüssigkeit gesammelt, welche ganz die Eigenschaften der wasserfreien Überchlorsäure besafs, aber durch teilweise Zersetzung dieselbe rote Farbe hatte als Überchlorsäure, welche einige Tage

aufbewahrt oder erhitzt worden war (siehe S. 38). Während der Zersetzung erhöhte sich die Temperatur im Kolben schnell. Das Hydrat gibt also einen Dampf ab, welcher ungefähr die Zusammensetzung der wasserfreien Säure hat; hierdurch ändert sich die Zusammensetzung der übrigbleibenden Flüssigkeit, bis der Maximumsiedepunkt erreicht worden ist. Ein Teil der Überchlorsäure zersetzt sich bei dieser Erhitzung. Aus der Tatsache, dafs grofse Mengen

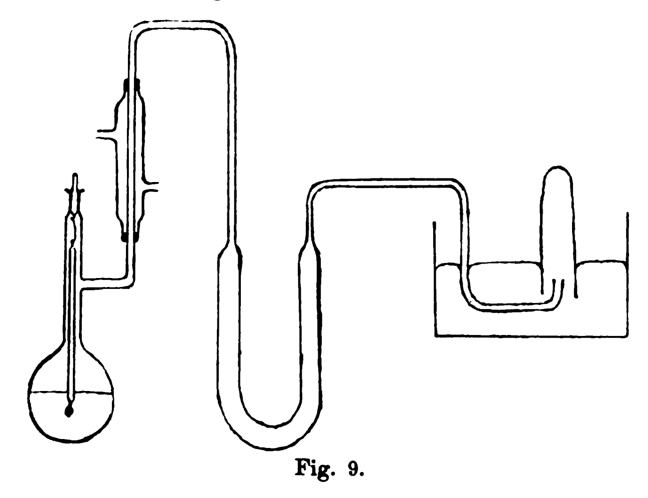


Fig. 9.

Sauerstoff entstehen, ist mit ziemlich grofser Gewifsheit zu folgern, dafs die Zersetzung wenigstens zum Teile dieselbe ist, welche alle Salze der Überchlorsäure bei Erhitzung erleiden, nämlich Entstehung von Sauerstoff und von Chloriden. Die entstandene Salzsäure wurde im Kühler zurückgehalten.

Es wurde jetzt versucht, die Siedepunkte von $HClO_4$ bis $HClO_4.2H_2O$ bei niedrigem Drucke zu bestimmen; ich benutzte dazu denselben Apparat mit dieser Abänderung, dafs die U-Röhre verbunden war mit einer Röhre, welche die Verbindung mit der Saugpumpe darstellte und welche noch zwei Seitenröhren hatte, eine zur Verbindung mit einem Manometer, eine zum Einlassen von Luft. Überdies war der Wasserkühler durch einen spiralförmigen Kühler ersetzt, welcher mit einem Bade aus fester Kohlensäure und Alkohol gekühlt wurde. Doch war genaues Arbeiten nicht möglich. Die Flüssigkeiten siedeten bei niedrigen Drucken sehr unregelmäfsig. Fand nun plötzlich eine starke Entwickelung von Dampfblasen statt, so ging ein Teil des Dampfes durch den Kühler hindurch. Auch wurde er bisweilen von festem Hydrate verstopft.

Ich habe daher den Siedepunkt nur auf folgende Weise annähernd bestimmen können. Als der Druck im Apparate 18 mm geworden war, den niedrigsten, den ich erreichen konnte, erhitzte ich den Kolben mit einer kleinen Flamme. Fing die Flüssigkeit nun plötzlich zu sieden an, so sank die Temperatur im Kolben und die niedrigste Temperatur, welche ich beobachtete, betrachtete ich als den Anfangssiedepunkt. Die U-Röhre wurde wieder abgekühlt, um überdestillierende Säure zurückzuhalten.

Die durch Destillation erhaltene Säure betrachtete ich als vollkommen der Zusammensetzung $HClO_4$ entsprechend. Das erste Hydrat wurde durch Zentrifugieren gereinigt. Die anderen Mischungen wurden so analysiert, dafs ich 1—2 g in einem Kolben behutsam mit Wasser verdünnte und einen bestimmten Teil der Lösung titrierte, eine Methode, welche später noch näher besprochen werden wird.

Die Resultate ersieht man aus der folgenden Tabelle oder graphisch aus Fig. 10.

Zusammensetzung der Flüssigkeit		Siedepunkt beim Drucke von 18 mm
Mol.-Proz. $HClO_4$	Gew.-Proz. $HClO_4$	
100	100	16.0°
76.7	94.8	24.8
67.2	92.0	35
50.0	84.8	70
41.5	79.8	92
30.0	70.5	107

Die letzte Mischung ist auch bei gewöhnlichem Drucke ohne Zersetzung zu kochen. Den Maximumsiedepunkt beim Drucke von 18 mm habe ich nun berechnet in der Voraussetzung, dafs die Erniedrigung des Siedepunktes einer Mischung mit 70.5 Gew.-Proz. Überchlorsäure, welche 199 — 107 = 92° bei einer Druckerniedrigung von 760 auf 18 mm beträgt, auch für die Mischung mit Maximumsiedepunkt gelten wird, deren Zusammensetzung nur sehr wenig von der der genannten Mischung unterschieden ist.

Der Maximumsiedepunkt wird dann bei 203 — 92 = 111° liegen. Die Zusammensetzung der bei dieser Temperatur siedenden Mischung ist jedoch nicht genau anzugeben, weil die Konzentrationsänderung, welche die Druckänderung verursacht, nicht bekannt ist. Sehr

wahrscheinlich wird sie, weil das Maximum sehr stark ausgesprochen ist, gering sein.

Alle Flüssigkeiten zwischen $HClO_4$ und der Mischung mit Maximumsiedepunkt sieden unter fortwährender Temperaturerhöhung, je nachdem sie weiter verdampfen. Was die wasserfreie Überchlorsäure selbst anbelangt, so würde sie bei 16° konstant sieden, wenn sie einen Dampf derselben Zusammensetzung abgab.

Es zeigte sich aber, dafs man auch beim Destillieren der Überchlorsäure die Temperatur des Bades allmählich steigern mufs, da sonst das Sieden aufhört. Überdies beweisen einige von mir ausgeführte Analysen, dafs der Dampf, welchen Überchlorsäure abgibt, nicht dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Säure.

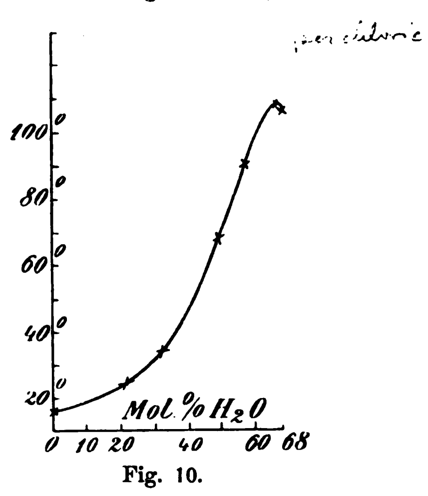


Fig. 10.

Bei den Bestimmungen der spezifischen Gewichte werde ich eine von mir mit möglichst grofser Genauigkeit gemachte Analyse der nach der bekannten Methode erhaltenen Säure mitteilen. Diese Säure enthielt 52.46 Mol.-Proz. Chlorheptoxyd, sie hatte also nicht völlig die Zusammensetzung $HClO_4$. Die von Vorländer und von Schilling erhaltene Säure kann nur zufällig diese Zusammensetzung gezeigt haben.

Weiter habe ich 2 mal die Zusammensetzung der ersten Gramme Flüssigkeit, welche bei der Destillation unter vermindertem Druck übergeht, bestimmt. Es erwies sich, dafs sie resp. 56.39 und 57.0 Mol.-Proz. Chlorheptoxyd enthielten, woraus wohl zu schliefsen ist, dafs die Überchlorsäure keine bei konstanter Temperatur siedende Flüssigkeit sein kann.

Aufs strengste genommen mufs man also die bisher besprochenen Mischungen nicht betrachten als aufgebaut aus den Komponenten Überchlorsäure und Wasser, sondern aus Chlorheptoxyd und Wasser. Ich habe dieses aber nicht so getan, weil die Siedepunkte der Mischungen zwischen Chlorheptoxyd und $HClO_4$ bis jetzt nicht untersucht wurden.

Mit Rücksicht auf diese Resultate kann man eine Erklärung vom Verlaufe der Destillation der Überchlorsäure bei gewöhnlichem Drucke geben. Roscoe hatte beobachtet, dafs doch bei 75° die

Zersetzung anfängt und bei 92° die Temperatur während kurzer Zeit konstant bleibt, indem die Flüssigkeit dicke, weifse Dämpfe abgibt und sich ein wie ClO_2 riechendes, gelbgefärbtes Gas entwickelt. Wurde die Erhitzung dann noch fortgesetzt, so gingen einige Tropfen einer wie Brom aussehenden Flüssigkeit, welche 94.77 Gew.-Proz. Überchlorsäure enthielt, über; schliefslich trat eine Explosion ein. Der Kolben explodierte aber nicht. Der im Kolben hinterbleibende Stoff hatte einen Säuregehalt gleich dem des ersten Hydrats. Vorländer und von Schilling beobachteten ungefähr das gleiche, beendeten aber des Auftretens von ClO_2 wegen die Destillation etwas früher, wodurch der Explosion vorgebeugt wurde. Es hinterblieb im Kolben ein fester, brauner Stoff.

Es ist nun wohl deutlich, dafs es nicht, wie Roscoe meinte, die wie Brom aussehende Flüssigkeit war, welche explodierte, sondern das sehr explosive ClO_2, das bei der Erhitzung entsteht. Die übergehende Flüssigkeit war nichts anderes, als durch Erhitzung teilweise zersetzte, ein wenig Wasser enthaltende Überchlorsäure und der im Kolben restierende braune, feste Stoff war hauptsächlich das erste Hydrat (was mit Roscoes Analysen stimmt), alles von einem Zersetzungsprodukt braungefärbt.[1]

Die Erklärung von diesen Tatsachen ist also folgende: Die Zersetzung eines Teiles der Überchlorsäure in ClO_2, (Cl_2O?), O_2 und Wasser, und weiter die Tatsache, dafs die Säure einen Dampf mit wenigerem Wasser als sie selbst enthält, abzugeben anfängt, ermöglichen die Hydratbildung im Kolben, wodurch der Siedepunkt sich erhöht. Das braungefärbte Hydrat entsteht auch immer, wenn man durch Zersetzung dunkelrot gefärbte Überchlorsäure mit der berechneten Menge Wasser verdünnt.

IV. Die spezifischen Gewichte.

Obgleich die Analyse einer verdünnten Überchlorsäurelösung durch Titrierung eine sehr einfache ist, ist es doch sonderbar, dafs bis jetzt nichts von den spezifischen Gewichten dieser Lösungen bekannt ist, um so mehr, weil die Überchlorsäure in verdünnter Lösung gegenwärtig allgemein zur quantitativen Bestimmung des Kaliums benutzt wird.

[1] Die Natur dieses braunen Produktes ist unaufgeklärt. Vielleicht ist es Cl_2O, dessen Farbe in flüssigem Zustande sehr der der zersetzten Überchlorsäure gleicht. ClO_2 ist der Farbe wegen weniger wahrscheinlich.

Ich habe deshalb mit Rücksicht auf die Praxis diese Bestimmungen nicht nur bei 50°, bei welcher Temperatur alle möglichen Mischungen der Säure mit Wasser gänzlich flüssig sind, ausgeführt, sondern auch bei 20° die spezifischen Gewichte jener Mischungen, welche bei dieser Temperatur nicht zum Teile erstarrt waren, bestimmt. Die so sehr verschiedenen Eigenschaften der konzentrierten und der verdünnten Lösungen nötigten mich, die Bestimmungen auf zwei verschiedene Weisen auszuführen.

A. Die konzentrierten Lösungen.

Aus zwei verschiedenen Gründen konnten die gewöhnlich gebrauchten Pyknometer für diese Bestimmungen nicht benutzt werden. Erstens weil die Flüssigkeiten ihrer Hygroskopizität wegen nach jeder Bestimmung analysiert werden sollten, ohne dafs ihre Zusammensetzung sich geändert hätte. Zweitens, weil der Pyknometer keinen eingeschliffenen Stöpsel haben möchte. Es entstanden nämlich um den Stöpsel, der nicht gefettet werden konnte, immer Krusten vom ersten Hydrate.

Aus dem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer, den ich auch zu benutzen versucht habe, konnte ich die Flüssigkeit zum Zwecke der Analyse nicht schnell genug herausbringen. Ich habe darauf einen Pyknometer von der in Fig. 11 abgebildeten Form benutzt. Es war ein kleines Gefäfs mit engem Halse, worin sich eine Verengung befand, bis zu welcher es bei jeder Bestimmung gefüllt wurde. Mittels eines aufgeschliffenen Käppchens konnte die Flüssigkeit von der Luft abgeschlossen werden.

Fig. 11.

Die Bestimmung wurde nun wie folgt ausgeführt.

Nach der Füllung mittels eines fein ausgezogenen Trichterchens bis oberhalb der Verengung im Halse wurde das Pyknometer in einem Wasserbade von 20° aufgehängt. Nachdem er längere Zeit darin verweilt hatte, wurde das Käppchen weggenommen und mittels dünnen Asbestpapieres so viel Flüssigkeit weggesaugt, dafs das Pyknometer bis an die Verengung im Halse gefüllt war. Alsdann wurde der Hals getrocknet und das Käppchen wieder aufgesetzt. Das Pyknometer wurde dann noch während einiger Zeit im Bade gehalten. Blieb die Oberfläche der Flüssigkeit in der Verengung stehen, so wurde das Pyknometer aus dem Bade genommen und gewogen. Mit derselben Flüssigkeit wurde dann die Bestimmung bei 50° wiederholt.

Zum Zwecke der Analyse hatte ich erst die Absicht, den ganzen Inhalt des Pyknometers mit Wasser zu verdünnen und gewogene Teile davon zu titrieren. Als aber das Pyknometer beim Verdünnen der grofsen Wärmeentwickelung wegen zersprang, analysierte ich auf folgende Weise, welche mit viel weniger Flüssigkeit ausgeführt werden konnte.

Nach der Bestimmung des spezifischen Gewichtes stellte ich den Pyknometer mittels eines gut schliefsenden Kautschukstöpsels umgekehrt auf einen gewogenen trockenen 100 ccm-Kolben mit langem Halse, wie in Fig. 12 abgebildet ist.

Der geringen Weite des Halses zufolge fliefst nun keine Flüssigkeit aus, bevor die sich oben im Pyknometer befindende Luftblase erwärmt wurde. Ich liefs auf diese Weise ungefähr 2 g der Flüssigkeit ausfliefsen und schlofs den Kolben augenblicklich nach der Entfernung des Pyknometers. Beim Einfliefsen der Flüssigkeit in den Kolben war nur ein äufserst schwacher Nebel zu bemerken. Er entstand infolge der kleinen Menge Wasserdampf, welche sich im Kolben befand und die bereits mitgewogen worden war.

Fig. 12.

Die Flüssigkeit wurde dann mit grofser Vorsicht verdünnt. Dazu wurde der Kolben bei 0° abgekühlt und jedesmal 1 bis 2 Tropfen Wasser hineingetropft, Sorge tragend, dafs sie die Wand entlang nach unten flossen und dafs sogleich der Stöpsel wieder aufgesetzt und kräftig festgehalten wurde, weil er sonst durch die eintretende Wärmeentwickelnng vom Kolben hinabgeworfen würde.

Nach der Verdünnung wurde alle Flüssigkeit mit Barytlösung von bekanntem Gehalte titriert. Phenolphtaleïn wurde als Indikator benutzt.

Die Analyse wurde mit möglichst grofser Vorsicht ausgeführt. Einige Besonderheiten werde ich hier mitteilen, damit man über den von mir erreichten Grad von Genauigkeit urteilen könne.

Die 50 ccm Bürette waren natürlich vorher kontrolliert worden. Die Barytlösung wurde auf die gebräuchliche Weise mittels eines Hebels aus einer grofsen Vorratsflasche von 9 Litern Inhalt bezogen. Jeden Tag wurde ihr Gehalt mit Salzsäure bestimmt. Bei der Gehaltsbestimmung habe ich keine Pipette gebraucht, weil deren Gebrauch die Genauigkeit immer etwas herabsetzt. Ungefähr 3 g wiederholt umkristallisierte Oxalsäure bis auf 0.0001 g genau ge-

wogen, wurden in fast 200 g Wasser gelöst, welche letztere Quantität ich bis auf 0.001 g genau bestimmte. Von dieser Lösung wurden kleinere Mengen gewogen und mit der Barytlösung titriert.

Mit Bernsteinsäure wurde die Bestimmung darauf wiederholt und die zwei auf diese beiden Weisen für den Gehalt der Barytlösung gefundenen Werte waren nur um 0.04 % verschieden. Die Analyse der Überchlorsäurelösung, deren spezifisches Gewicht bestimmt worden war, wurde immer wiederholt. Ihre Resultate waren nur ein einziges Mal mehr als um einige Hundertel Prozent voneinander verschieden, wie ich durch Angabe der Resultate zeigen werde.

Die Werte der spezifischen Gewichte wurden von mir mittels der Formel $s = \frac{m}{w} \cdot Q + \left(1 - \frac{m}{w}\right) \lambda$[1] auf Wasser von 4° und aufs Vakuum bezogen.

In der Tabelle sind ebenso die Werte der spezifischen Gewichte angegeben, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen und ohne weitere Korrektion, weil die Aräometer meistens mit Rücksicht auf diese Werte graduiert sind. Ich habe sie als „unkorrigiert" angedeutet.

Nachdem das Pyknometer einige Tage mit starker Salpetersäure gefüllt gewesen war, wurde mit den eigentlichen Bestimmungen angefangen. Dazu wurde erstens die Menge, reines, ausgekochtes Wasser, welche das Pyknometer bei 20° und bei 50° enthalten konnte, bestimmt. Diese Mengen betrugen 14.0064 g bei 20° und 13.8764 g bei 50°. Diese Mengen wurden nach Beendigung der Versuche wiederum bestimmt, die Differenz mit den aufgegebenen Werten betrug weniger als 0.0005 g. Sie ist also zu vernachlässigen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaſst.

Die Bestimmungen a, e und f veranlassen zu folgenden Bemerkungen.

a) Spezifisches Gewicht der destillierten Überchlorsäure.

Weil ich die Absicht hatte, zugleich die richtige Zusammensetzung der bereiteten Säure zu bestimmen, wurde der Rezipient bei der Rektifikation mittels einer Röhre mit Phosphorpentoxyd von

---

[1] KOHLRAUSCH, Lehrbuch der praktischen Physik, 1901, S. 67.

	Spezifisches Gewicht				Zusammensetzung		
	Korrigiert		Unkorrigiert		Analyse Gew.-Proz. $HClO_4$	Durchschnittlich	
	20°	50°	20°	50°		Gew.-Proz. $HClO_4$	Mol.-Proz. $HClO_4$
a	1.7676	1.7098	1.7716	1.7312	—	100	100
b	1.7817	1.7259	1.7858	1.7475	98.60 98.64	98.62	92.75
c	1.8059	1.7531	1.8100	1.7751	94.75 94.59	94.67	76.15
d	—	1.7690	—	1.7912	90.81 90.79	90.80	63.85
e	—	1.7756	—	1.7979	—	84.81	50.0
f	—	1.7619	—	1.7840	—	81.07	43.4

der Saugpumpe getrennt und die durch das Kapillar, und ebenso die nach der Destillation in den Apparat eintretende Luft von P_2O_5 getrocknet. Bei allen diesen Verrichtungen liefs sich niemals ein Nebel im Apparat sehen. Die Temperatur des Bades, mit welchem die Säure erhitzt wurde, übertraf niemals 50°, damit nicht das im Kolben hinterbleibende Hydrat mit übergehen würde. Die Spannung im Apparat betrug 2 cm Quecksilber.

Nach Beendigung der Destillation wurde die Flüssigkeit möglichst bald mittels einer langen, breiten Röhre in das Pyknometer gegossen, wobei ich dafür sorgte, dafs die obere Schicht der Flüssigkeit, welche einige Augenblicke mit der Luft in Berührung gewesen war, nicht in den Pyknometer käme. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit konnte sich also nicht merkbar geändert haben.

Zwei bis auf 0.06 % übereinstimmende Analysen zeigten, dafs die Säure 52.46 Mol.-Proz. Cl_2O_7 enthielt. Wie oben bereits bemerkt, enthielt demnach die destillierte Säure etwas weniger Wasser, als mit der Formel $HClO_4$ übereinstimmt.

Die spezifischen Gewichte dieser Flüssigkeit betrugen bei 20° und bei 50° resp. 1.7676 und 1.7098.

Bei Erhitzung auf 50° wird auch diese reine Säure dunkelrot gefärbt.

Aus den zwei Werten des spezifischen Gewichtes bei 20° und bei 50° konnte ich mit Hilfe der Formel $\alpha = \left(\frac{s}{s'} - 1\right)(t' - t)$ (siehe wiederum Kohlrauschs Lehrbuch) den mittleren Ausdehnungskoeffizient α zwischen diesen zwei Temperaturen berechnen.

Er betrug 0.0011.

Mit Kenntnis dieses Koeffizienten liefs sich der von mir bei 20° gefundene Wert vergleichen mit dem, welchen VORLÄNDER und VON SCHILLING bei 22° gefunden hatten. Auf diese Weise fand ich für das spezifische Gewicht bei 22° 1.7637, während VORLÄNDER und VON SCHILLING 1.764 angeben. Die Übereinstimmung ist also vollkommen.

Ich mufs hier aufmerken, dafs die Wiederholung dieser Bestimmungen nicht von grofsem Werte gewesen wäre. Es wäre doch sehr schwer, wenn nicht unmöglich gewesen, das Pyknometer ein zweites Mal mit einer Flüssigkeit von genau derselben Zusammensetzung zu füllen und nur in dem Falle, dafs diese Zusammensetzungen vollkommen gleich gewesen wären, hätte eine zweite Bestimmung über den Genauigkeitsgrad einen Begriff geben können. Überdies ist es mit Rücksicht auf meine Bestimmungen mit reinem Wasser fast unmöglich, dafs der Fehler bei diesen Wägungen jemals gröfser, als z. B. 0.002 g, bei einem totalen Gewicht der Flüssigkeit von 20 g, also gröfser als 0.01 °/₀ gewesen sei. Weil nun der Unterschied zwischen den verschiedenen Resultaten einer und derselben Analyse immer gröfser als 0.01 °/₀ war, war eine Wiederholung der Bestimmung als unnötig zu betrachten.

e) Bestimmung des spezifischen Gewichtes des geschmolzenen ersten Hydrates.

Um das Hydrat völlig rein zu erhalten, wandte ich wiederum die schon mitgeteilte Methode des Zentrifugierens an. Ich gab der einen Hälfte des Apparates, mit welcher ich die Trennung bewirkte, die Form des Röhrchens *A* der Fig. 13 und sorgte dafür, dafs die Kristalle in dieser Hälfte zurückblieben. Nach der Trennung schmolz ich dieses Röhrchen zu. Alsdann schmolz ich die Kristalle wieder und stellte die Röhre *A* senkrecht auf das Pyknometer mit Trichter, wie es in der Figur abgebildet ist. Pyknometer und Trichter befanden sich in einem Bade, dessen Temperatur etwas höher als 50° war.

Dann zerbrach ich die untere Spitze des Röhrchens *A*, hierauf auch die obere, wonach die Flüssigkeit sehr schnell in das Pyknometer flofs.

A

Fig. 13.

Das so erhaltene Hydrat schmolz bei 50° genau.

Wurde die Temperatur des Bades nur um $^1/_{20}{}^0$ erniedrigt, so setzten sich schon feine Nadeln des Hydrates ab.

Spez. Gew. 1.7756 bei 50° (Versuch e).

Die Zusammensetzung der Mischung *f* wurde nicht analytisch bestimmt. Aus dem für die unter e) besprochene Bestimmung gefüllten Pyknometer entnahm ich ein wenig Flüssigkeit, wog die übrig gebliebene Menge des Hydrats und füllte dann mit Wasser an, welche Quantität Wasser wieder durch Wägung bestimmt wurde. Danach wurde die Flüssigkeit durch Schütteln homogen gemacht.

B. Die spezifischen Gewichte der verdünnten Lösungen.

Für diese Mischungen, deren Analyse viel bequemer auszuführen war und wobei die hinderliche Entstehung von Hydrat nicht stattfand, wurde ein gröfserer Pyknometer von der in Fig. 14 abgebildeten Form benutzt. Die Arbeitsmethode mit diesem Pyknometer, dessen nähere Beschreibung wohl nicht nötig ist, ist natürlich genauer, als die mit dem vorigen.

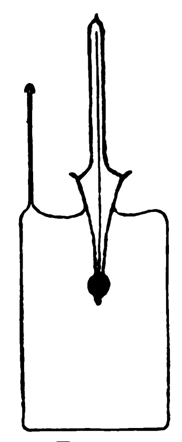


Fig. 14.

Das Kapillar seitlich am Pyknometer war sehr eng und bei jeder Bestimmung bis oben gefüllt. Zweifelsohne übertraf die Genauigkeit dieser Bestimmungen die der Analysen sehr. Die Flüssigkeit für die Bestimmungen wurde von einer viel gröfseren Menge, welche sich in einer gut geschlossenen Flasche befand, genommen. Von derselben brachte ich dann schnell 0.5—1 g in ein gewogenes Wägegläschen mit Wasser und titrierte die Säure nach der Wägung; immer machte ich zwei Analysen.

Die Berechnung fand mittelst der schon mitgeteilten Formel statt. Das Pyknometer enthielt bei 20° 37.3893 g und bei 50° 37.0431 g Wasser.

Hier folgt die Zusammensetzung der Resultate.

In Fig. 15 findet man sämtliche korrigierten Resultate graphisch vorgestellt.

Wie die Figur angibt, besitzt die Kurve der spezifischen Gewichte ein Maximum in der Nähe der Zusammensetzung des ersten Hydrates.

V. Die Bestimmung der inneren Reibung.

Schliefslich ist von mir die innere Reibung von verschiedenen Mischungen von Überchlorsäure und Wasser bestimmt.

Es war zu erwarten, dafs die Kurve, welche die innere Reibung als Funktion der Konzentration angibt, ein besonders deutliches

	Spezifisches Gewicht				Zusammensetzung		
	Korrigiert		Unkorrigiert		Analyse Gew.-Proz. $HClO_4$	Durchschnittlich	
	20°	50°	20°	50°		Gew.-Proz. $HClO_4$	Mol.-Proz. $HClO_4$
g	1.7386	1.7023	1.7425	1.7237	75.60 75.58	75.59	35.67
h	1.6471	1.6110	1.6508	1.6311	68.48 68.37	68.42	27.96
i	1.5358	1.5007	1.5386	1.5194	60.31 60.45	60.38	21.44
k	1.4078	1.3779	1.4108	1.3949	50.51 50.50	50.51	15.46
l	1.2901	1.2649	1.2927	1.2804	39.72 39.73	39.73	10.56
m	1.1778	1.1574	1.1800	1.1715	27.07 27.07	27.07	6.23

Maximum zeigen würde, weil doch die reine Überchlorsäure, ihres grofsen spezifischen Gewichtes ungeachtet, eine sehr bewegliche

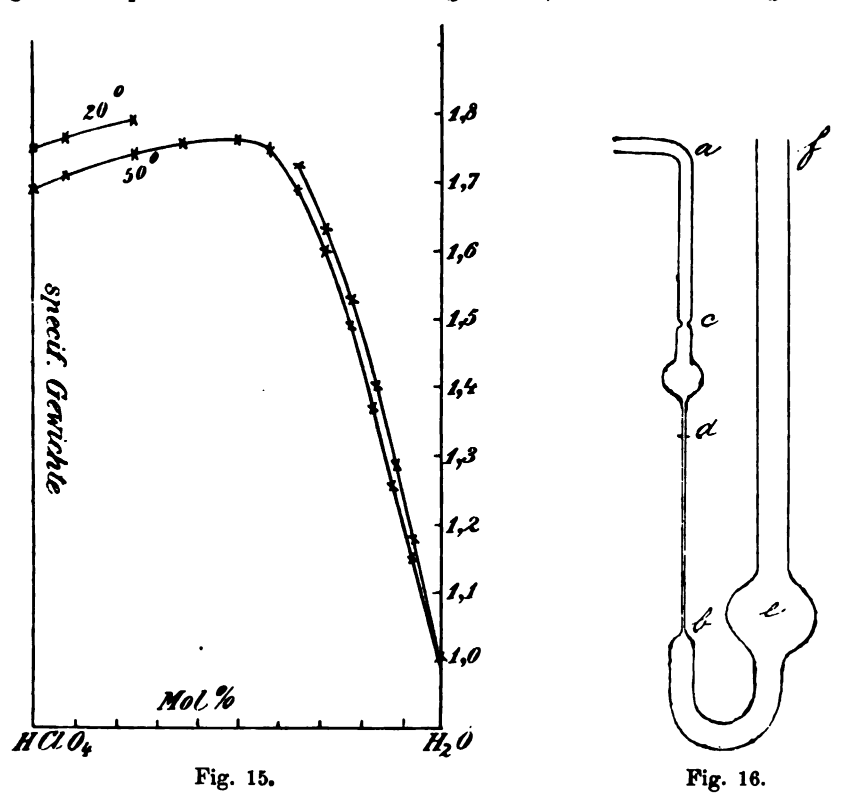


Fig. 15.

Fig. 16.

Flüssigkeit ist, und die Flüssigkeiten mit einer Zusammensetzung nur wenig von der des zweiten Hydrates verschieden, der konzentrierten Schwefelsäure sehr ähnlich sind. Ich habe die Bestimmungen bei 20° und bei 50° ausgeführt, weil für die Berechnungen die Kenntnis des spezifischen Gewichtes notwendig ist.

Für die Bestimmungen benutzte ich einen Apparat, wie er in „OSTWALD-LUTHERS Physico-chemische Messungen" angegeben ist und der die Form, welche in Fig. 16 abgebildet ist, besitzt.

Bei *f* wird der Apparat mit einer immer gleich grofsen Menge Wasser gefüllt. Die eigentliche Bestimmung bestand in der Beobachtung der Zeit, in welcher die Flüssigkeit von der Verengung *c* bis an *d* ausfliefst. Diese Zeit wurde von mir mittels einer sogenannten Rennuhr, die die Zeit in Fünftelsekunden angab, bestimmt.

Bedarf eine Flüssigkeit mit der Dichte $s\,t$ Sekunden und Wasser von der Dichte $s_1\,t_1$ Sekunden zur Ausströmung, so ist die innere Reibung der ersten Flüssigkeit in bezug auf die zweite $\alpha = \frac{s \cdot t}{s_1 \cdot t_1}$.

Zur Füllung und zur Gewinnung eines immer gleichen Volums der Flüssigkeit benutzte ich die in Fig. 17 abgebildete Einrichtung.

Fig. 17.

Die Röhre *A* mit einem Diameter von ungefähr 7 mm ist festgeschmolzen an eine engere Röhre *B* von einer solchen Länge, dafs sie bis in den kugelförmigen Raum *e* reichen konnte. Auf der Röhre *A* sieht man zwei Streifen *m* und *n*. Bis *m* wurde die Röhre bei 20° jemals gefüllt mit den Flüssigkeiten, welche bei dieser Temperatur noch gänzlich flüssig waren. Die Tatsache, dafs die Ausflufszeiten nach zwei Füllungen mit derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur bei allen Versuchen praktisch vollkommen gleich waren, zeigte, dafs diese Methode des Abmessens gleichen Volumens hinreichend genau war.

Jedoch habe ich nach der Füllung des Apparates bei 20° dieselbe Flüssigkeit angewandt zur Bestimmung der inneren Reibung bei 50°. Weil ich nun diesen Wert bestimmt habe inbezug auf die des Wassers von 50° ist dieses Verfahren nicht unbedingt zu genehmigen. Die Ausdehnungskoeffizienten der unterschiedenen Mischungen und des Wassers sind doch nicht vollkommen gleich und es ist also deutlich, dafs ich bei 50° nicht mit vollkommen

gleichem Volum experimentierte. Den Fehler, den dieser Volumunterschied verursachen könnte, machte ich ganz unbedeutend, da ich ein solches Volum der Flüssigkeit nahm, dafs während des Ausflusses die Oberfläche der Flüssigkeit in der Röhre *ef* immer im kugelförmigen Raume *e* blieb und ein kleiner Volumunterschied wegen der Breite der Oberfläche in *e* die Länge der ziehenden Flüssigkeitssäule nicht merkbar beeinflussen konnte.

Eine andere Beschwerde war die folgende:

Das Volum der Flüssigkeiten, welche bei 20° teilweise erstarrt waren, konnte bei dieser Temperatur nicht abgemessen werden. In diesem Falle füllte ich den Apparat von Fig. 17 bei 50° bis an den Streifen *n*.

Diesen Streifen hatte ich in der Weise bekommen, dafs ich den Apparat bei 20° bis an den Streifen *m* mit Wasser gefüllt in ein Bad von 50° stellte. Die Linie *n* gibt an, wo sich die Flüssigkeitsoberfläche nach dieser Erwärmung befand.

Nach der Füllung wurde der Apparat mit Hilfe zweier Lote senkrecht in ein Wasserbad gestellt. Die Temperatur des Bades wurde vollkommen konstant gehalten, weil der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung von Flüssigkeiten sehr grofs ist.

Der Rührer wurde an ein freistehendes Stativ festgemacht, damit seine Erschütterungen die Ausflufsgeschwindigkeit nicht beeinflufsten.

Der Hygroskopizität vieler untersuchter Mischungen wegen sollte die Flüssigkeit von der Luft abgeschlossen werden. Der Apparat wurde dazu bei *a* mit einer Chlorcalciumröhre verbunden und bei *f* mit einer gläsernen Röhre, welche mittelst eines Dreiweghahnes willkürlich mit einer mit Chlorcalcium gefüllten U-förmigen Röhre oder mit einer gewöhnlichen Chlorcalciumröhre in Verbindung gestellt werden konnte. Durch die U-förmige Röhre blies ich, um die Flüssigkeit im Apparate bis oberhalb *c* aufzupressen, beim Ausfliefsen trug ich dafür Sorge, dafs der Apparat immer mit den zwei Chlorcalciumröhrchen verbunden war. Durch diese wurde niemals geblasen und es war also nicht möglich, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit von einer Verstopfung im Chlorcalcium geändert wurde.

Nach jeder Füllung wurde die Ausflufszeit mehrere Male bestimmt und von allen Resultaten das mittlere genommen. Die ganze Bewirkung wurde hierauf nach einer neuen Füllung mit derselben Flüssigkeit wiederholt.

Hierdurch wurde kontrolliert:

1. ob die Beschaffenheit der Kapillare sich nicht durch Verunreinigung beim Trocknen geändert hätte,

2. ob die Flüssigkeit genau abgemessen war,

3. ob die Flüssigkeit während der Füllung kein Wasser absorbiert hatte, da sich, wenn dieses der Fall gewesen wäre, die Ausflufszeit geändert hätte.

Bei den Mischungen mit mehr als 50 Mol.-Proz. Wasser war dieses letztere nicht der Fall.

Die Analyse dieser Mischungen machte ich mit dem übrigbleibenden Teile der Mischung, wovon die für die Bestimmung benutzte Flüssigkeit genommen worden war. Sie wurde wiederum auf die bekannte Weise titrimetrisch ausgeführt.

Die Mischungen, welche während der Füllung eine mefsbare Menge Wasser absorbierten, sollten nach jeder Bestimmung analysiert werden. Dazu war die eine Hälfte des Apparates bei *a* rechtwinkelig umgebogen worden. Dieses Ende wurde durch einen Kautschukstöpsel, welcher sich auf einem gewogenen Mafskolben befand, hindurchgestochen und nachher 1 g der Flüssigkeit in diesen Kolben hineingeblasen, welche alsdann verdünnt und titriert wurde. Die Analyse wurde immer wiederholt.

Schliefslich werde ich einige Einzelheiten der Messungen mitteilen. Zuerst sollte natürlich die Brauchbarkeit des Apparates kontrolliert werden. Dieses geschah durch die Bestimmung der inneren Reibung von Wasser von 20° in bezug auf die von Wasser von 0°.

Ich bekam dafür den Wert 0.5616, während in LANDOLT und BÖRNSTEINS Tabellen 0.562 angegeben ist, also eine vollkommene Übereinstimmung.

Nachher wurden die Bestimmungen auf der mitgeteilten Weise ausgeführt. Erstens wurde die Ausflufszeit des reinen Wassers von 20° und 50° bestimmt, nachher die der verschiedenen Mischungen. In der folgenden Tabelle habe ich die verschiedenen Ausflufszeiten, welche ich mit der am schnellsten und mit der am langsamsten fliefsenden Mischung fand, aufgegeben. Hieraus ersieht man, dafs die Werte für ein und dieselbe Mischung fast vollkommen gleich sind.

Bei den gröfseren Ausflufszeiten von 200—300 Sekunden war der Unterschied der gröfsten und kleinsten Werte höchstens $^3/_5$ Sekunden, bei den kleineren war er kleiner.

Wenn der Apparat nicht gebraucht wurde, war er immer mit einer alkoholischen Kalilösung gefüllt, um ihn ganz rein zu halten.

Ausflufszeit in Sekunden.

Reine Überchlorsäure		Mischung mit 63.4 Mol.-Proz. Wasser	
bei 20°	bei 50°	bei 20°	bei 50°
$37^4/_5$	$29^2/_5$	$313^1/_5$	$180^4/_5$
38^0	29^3	312^4	180^3
37^4	29^2	313^2	180^2
38^1	29^1	312^3	180^4
38^0	29^2	313^0	
37^4	29^3		

Um dieses zu kontrollieren, wurde die Bestimmung mit reinem Wasser jedesmal wiederholt, wobei ich immer dieselbe Ausflufszeit bekam.

Eine Zusammenfassung der von mir erhaltenen Resultate findet man in der folgenden Tabelle und in den Figuren 18 und 19. Hierbei ist zu bemerken, dafs in der Tabelle jene Mischungen, mit welchen es nicht möglich war, den Apparat zum zweiten Male zu füllen, weil sie zu leicht Wasser absorbierten, mit Sternchen angedeutet sind. Hier findet man dann Bestimmungen mit Mischungen, deren Zusammensetzung nur wenig verschieden war.

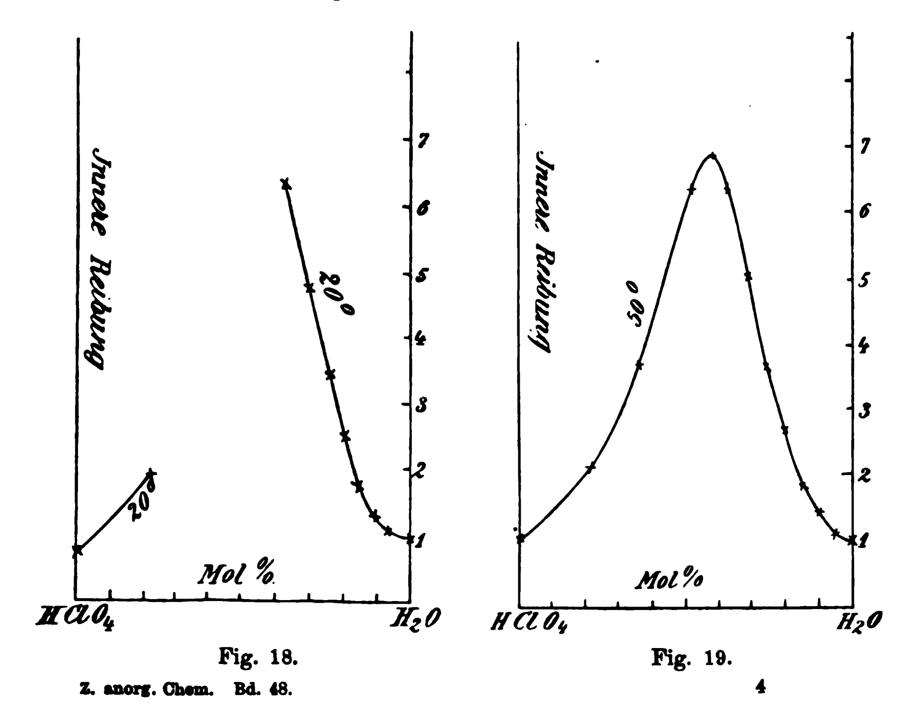


Fig. 18.　　　　Fig. 19.

Gehalt an Überchlorsäure		Innere Reibung	
Mol.-Proz. $HClO_4$	Gew.-Proz. $HClO_4$	bei 20° inbezug auf Wasser von 20°	bei 50° in bezug auf Wasser von 50°
100.0	100.0	0.76	1.03
*78.5	95.3	1.88	2.17
*76.8	94.9	2.00	2.29
*65.4	91.3	—	3.61
*64.8	91.1	—	3.67
48.6	84.1	—	6.32
42.5	80.5	—	6.87
36.6	76.3	6.21	6.36
31.0	71.5	4.67	4.99
25.0	65.1	3.41	3.64
20.0	58.3	2.51	2.72
14.6	48.8	1.69	1.86
10.0	38.3	1.29	1.42
5.0	22.7	1.05	1.13

In Fig. 19 konnte ich natürlich nicht ganz genau die Form der Kurve beim Maximum angeben, dafür hatte ich bei diesen Konzentrationen mehrere Bestimmungen machen müssen. Von einigen Mischungen ist die innere Reibung fast siebenmal so grofs, wie die des Wassers. Die inneren Reibungen reiner Überchlorsäure und reinen Wassers sind ungefähr gleich grofs.

VI. Schlufsbetrachtungen.

Die Resultate die ich bei den verschiedenen Bestimmungen erhalten, geben Anlafs zu der Besprechung der Frage, ob sie über die innere Zusammensetzung der flüssigen Mischungen Anweisung geben können. Die Erstarrungserscheinungen zeigen die Existenz von festen Hydraten mit 1, 2, $2^1/_2$, 3 und $3^1/_2$ Molekeln Wasser. Es wäre vollkommen irrationell die Existenz derselben Hydrate in den flüssigen Mischungen zu leugnen. Jedoch über die Mengen derselben in einer bestimmten Mischung läfst sich wenig sagen. Der hohe Schmelzpunkt und die grofse Ausdehnung der Schmelzkurve des ersten Hydrats machen es wahrscheinlich, dafs dieses in beträchtlicher Menge in den Lösungen anwesend sei. Jedoch die deutliche Krümmung der Kurve bei ihrer Spitze beweist, dafs das geschmolzene Hydrat selbst noch zum Teile dissoziiert ist. Bei den anderen Hydraten wird dieses nach dem Verlaufe der Schmelzkurve noch mehr der Fall

sein. Die Quantitäten eines jeden dieser Hydrate werden sowohl in der Richtung der kleineren als der gröfseren Konzentrationen abnehmen. Das Gesetz dieser Abnahme wird aber in diesem Falle wegen der grofsen Anzahl der Verbindungen, welche miteinander in Gleichgewicht sind, sehr verwickelt sein.

Dabei kommt noch die Möglichkeit der Existenz anderer Hydrate als die, welche sich in fester Form aus den Lösungen absetzen, was z. B. mit den Ionen immer der Fall ist. Es erscheint mir also am wahrscheinlichsten, dafs in jeder Lösung ein Gleichgewicht zwischen Ionen aller Hydrate, reiner Überchlorsäure und Chlorheptoxyd existiert, wiewohl die Menge einiger derselben bei vielen Konzentrationen sehr klein sein wird.

Alle übrigen Eigenschaften der Lösungen werden nun sowohl von der inneren Zusammensetzung der Lösung als vom Betrage der studierten Eigenschaft von einer jeder der Verbindungen, welche in der Lösung anwesend sind, abhängig sein. Weil die Verbindungen nicht isoliert und ihre einzelne Eigenschaften nicht studiert werden können, ist es unmöglich, aus den Eigenschaften der Mischungen allein etwas inbezug auf die innere Zusammensetzung derselben zu schliefsen. Selbst in sehr einfachen Fällen würde dieses nur dann möglich sein, wenn die Eigenschaften der Mischungen durch einfache Summierung zu berechnen wären aus dem Gehalte der Lösung an jedem der Bestandteile und aus dem Betrage der Eigenschaft für jeden Bestandteil.

Nur wenn die studierte Eigenschaft bei einer der Verbindungen in Gröfse sehr deutlich von der der übrigen verschieden ist und diese Verbindung zugleich in grofser Menge in der Lösung, die mit ihrer Zusammensetzung übereinstimmt, anwesend ist, kann die Kurve die Existenz dieser Verbindung in der Lösung, es sei durch ein stark ausgesprochenes Maximum, es sei durch ein deutliches Minimum anzeigen. So hat die breite Untersuchung von KNIETSCH[1] bewiesen, dafs bei vielen Eigenschaften der Schwefelsäure-Wassermischungen ein stark ausgesprochenes Maximum oder Minimum fast vollkommen bei der Zusammensetzung H_2SO_4 gelegen ist, eine Tatsache, welche dann beweisen würde, dafs diese Flüssigkeit zum gröfsten Teile aus Molekeln H_2SO_4 bestehe. Jedoch trat auch hier diese Konzentration nicht immer als merkwürdiger Punkt zutage.

Bei den Mischungen von Überchlorsäure und Wasser ist der

[1] *Ber.* **34**, 4069. S. auch DOMKE und BEIN, *Z. anorg. Chem.* **43**, 125.

Zustand nicht nur mehr kompliziert, sondern es scheinen überdies sowohl das erste als das zweite Hydrat ziemlich beständig zu sein. Der Maximumsiedepunkt liegt fast bei der Zusammensetzung des zweiten Hydrats, das Maximum der spezifischen Gewichte beim ersten Hydrat, die gröfste innere Reibung bei einer zwischen beiden liegenden Mischung.

Resultate.

Die Resultate sind wie folgt kurz zusammenzufassen. Aus der Bestimmung der Schmelzkurve der Mischungen von Überchlorsäure und Wasser und aus den Analysen der sich aus den flüssigen Mischungen bei Abkühlurg ausscheidenden festen Stoffe ist hervorgegangen, dafs es aufser dem von SERULLAS entdeckten Hydrate $HClO_4H_2O$ noch fünf andere Hydrate der Überchlorsäure gibt, nämlich solche mit 2, $2^1/_2$ und $3^1/_2$ Molekeln Wasser und zwei verschiedene mit 3 Molekeln Wasser auf ein Molekel Überchlorsäure. Aufser der Eiskurve, der Kurve der festen Überchlorsäure und den Schmelzkurven der genannten Hydrate besitzt die ganze Schmelzkurve des untersuchten Systems noch zwei Teile, welche die Temperaturen und Konzentrationen angeben, bei welchen sich Mischkristalle aus der Schmelze abzusetzen anfangen. Beide Kurven haben ein Maximum. Einige der Kurven gehören ganz, andere teilweise zu Gleichgewichten zwischen fest und flüssig, wobei die feste Phase metastabil ist. Für die Mischungen mit gröfserem Wassergehalt als die Lösung mit dem Maximumsiedepunkte, wurde das Gleichgewicht Dampf-Flüssigkeit beim gewöhnlichen Drucke bestimmt, für diejenige mit weniger Wasser die Siedepunkte bei einem Drucke von 18 mm.

Die Überchlorsäure selbst ist sogar bei niedrigem Drucke keine konstant siedende Flüssigkeit, weil sie einen Dampf mit mehr Cl_2O_7, als sie selbst enthält, aussendet.

Schliefslich wurden noch die Kurven, welche das spezifische Gewicht und die innere Reibung der Mischungen in bezug auf Wasser bei 20° und bei 50° als Funktion der Konzentration angeben, bestimmt.

Zum Schlufs sei es mir gestattet, Herrn Professor BAKHUIS ROOZEBOOM für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seinen jederzeit bereitwilligst erteilten Rat und Beistand meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, September 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. September 1905.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XVIII.

Über Aluminium-Antimonlegierungen.

Von

G. Tammann.

Mit 2 Figuren im Text.

Die Frage nach der Anzahl und Zusammensetzung der Verbindungen, welche Aluminium und Antimon miteinander eingehen, ist schon mehrfach untersucht worden, doch wurde diese Frage bisher nicht völlig befriedigend beantwortet.

Alder Wright[1] und D. A. Roche[2] gaben an, dafs beim Zusammenschmelzen von Al und Sb eine Verbindung entsteht, deren Schmelzpunkt über 1000° weit über den beiden Schmelzpunkten der Komponenten liegt, und dafs diese Verbindung an feuchter Luft unbeständig ist indem sie zu einem schwarzen Pulver zerfällt.

H. Gautier[3] bestimmte für eine Reihe von Al-Sb-Legierungen die Temperaturen, bei denen in den Schmelzen während der Abkühlung die Kristallisation beginnt. Die Kurve, welche die Abhängigkeit dieser Temperaturen von der Zusammensetzung der Schmelze widergibt, hat zwei Maxima (Fig. 1). Das eine Maximum liegt bei 16.0 % Al und das andere bei 68 % Al. Der Formel AlSb würden 18.39 % Al und der Formel $Al_{10}Sb$ 69.27 % Al entsprechen.

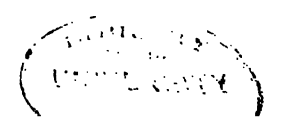
Die Bestimmungen von Gautier sind von W. Campbell und J. Mathews[4] wiederholt worden. Hierbei ergaben sich im wesentlichen die von Gautier erhaltenen Resultate. Die von Campbell

[1] *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1892, 493.

[2] Moniteur scientifice, 4 Ser., Tome 7, p. 269, 1893.

[3] Contribution a l'Etude des alliages 1901, p. 112.

[4] *Journ. Am. Chem. Soc.* 24 (1902), 259.



und Mathews gefundenen Temperaturen des Beginnes der Kristallisation sind in Fig. 1 durch Punkte, die von Gautier gefundenen durch liegende Kreuze bezeichnet. Man ersieht, dafs die von Gautier einerseits und von Campbell und Mathews andererseits bestimmten Kurven im gröfsten Teile ihres Verlaufes einander parallel sind. Die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation sind nach Campbell und Mathews um 30°—50° höher, als die

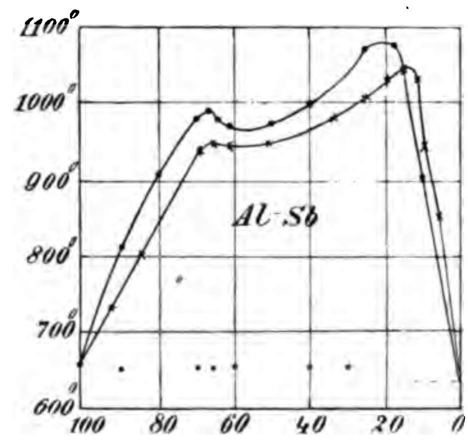


Fig. 1. Al-Gehalt in Gewichtsprozenten.

von Gautier gefundenen Temperaturen, auch ist die Konzentration der Maxima auf beiden Kurven etwas verschieden. Campbell und Mathews haben aber aufser den Temperaturen des Beginnes der Kristallisation, bei denen auf den Abkühlungskurven sich ein Knick befindet, noch ein stark verzögertes Sinken der Temperatur bei viel niedrigeren Temperaturen gefunden, und zwar fand sich ein solches bei allen Schmelzen mit 20 und mehr Gewichtsprozenten Aluminium beim Schmelzpunkt des Al (bei 650°) und bei allen Schmelzen mit weniger als 20 °/₀ Aluminium, beim Schmelzpunkt des Sb bei 630°.

Campbell und Mathews sind mit Gautier der Meinung, dafs die Zusammensetzung der Aluminium-Antimonverbindung der Formel AlSb entspricht, weil das Maximum der Schmelzkurve jedenfalls nahe bei der Zusammensetzung AlSb liegt. Dagegen zweifeln sie an der Existenz einer Verbindung, deren Zusammensetzung derjenigen des zweiten Maximums bei 68 $^0/_0$ Al entspricht.

Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen hatte nämlich ergeben, dafs in denselben nur die Kristalle einer einzigen Verbindung, welche auf den Schliffen durch ihre graue Farbe vom

Aluminium oder Antimon leicht zu unterscheiden ist, vorhanden sind. Die Menge der Kristalle dieser Verbindung nimmt zuerst von 0—18.4 % Al zu und dann von 18.4 bis 100 % Al ab. Der Regulus mit 18.4 % Al besteht fast ausschliefslich aus den grauen Kristallen der Verbindung. Diese Tatsache beweist, dafs die Zusammensetzung der grauen Kristalle der Formel AlSb entspricht. Aber auf der Kurve des Beginnes der Kristallisation ist noch ein zweites Maximum gefunden worden, dagegen ist eine Kristallart, deren Zusammensetzung der Konzentration dieses Maximums entspricht, nicht aufgefunden worden. Dieser Widerspruch wird noch durch die Tatsache, dafs aus einer Schmelze mit 68 % Al bei 990°, der Temperatur des zweiten Maximums, nur ein Teil der Schmelze in Form der Kristalle AlSb kristallisiert, während der gröfste Teil als fast reines Aluminium bei 650° kristallisiert, verschärft. Die Gründe dieser Abnormität sind, wie Campbell und Mathews betonen, nicht aufgedeckt worden.

Es liegt nun die Möglichkeit vor, dafs diese Widersprüche sich lösen können, wenn die einzige bisher gefundene Aluminium-Antimonverbindung sich langsam in den Schmelzen aus ihren Komponenten bildet. Um diese Frage durch Beobachtung der Erscheinungen bei der Abkühlung der Schmelzen zu entscheiden, müssen die Änderungen, welche durch langsame Bildung einer Verbindung $A_m B_n$ bei der Kristallisation der Schmelzen eintreten, verfolgt werden.

Wenn die beiden geschmolzenen Stoffe in allen Verhältnissen mischbar sind und die Verbindung sich so langsam bildet, dafs kurze Zeit nach der Mischung die Menge der gebildeten Verbindung in den Schmelzen verschiedener Zusammensetzung unerheblich ist, so wird die Schmelzkurve *acb* (Fig. 2) den Beginn der Kristallisation der Schmelzen beschreiben, und die Mengen, welche bei der Temperatur t_3 aus den Schmelzen kristallisieren, werden durch die Ordinaten der beiden Geraden *AC* und *BC* gegeben.

Wenn bei der Bildung der Verbindung aus den Komponenten *A* und *B* der nicht im Überschufs vorhandene Stoff schliefslich vollständig oder praktisch fast vollständig verschwindet, so wird, nachdem die flüssigen Mischungen lange genug einer höheren Temperatur exponiert waren, der Beginn der Kristallisation auf der Schmelzkurve *aedfb* Fig. 2 eintreten und die Mengen, welche bei den Temperaturen t_1 und t_2 kristallisieren, werden durch die Ordinaten der Kurven *BF* und *FD* oder *AE* und *ED* angegeben. Die Schmelzkurve *aedfb* ist dann eine Gleichgewichtskurve. Von einem ge-

wissen Wert der Expositionsdauer der Schmelzen an, werden die Koordinaten dieser Kurve nicht mehr merklich von der Expositionszeit abhängen. Wenn aber die Schmelzen nicht genügend lange erhitzt wurden, dann ist in denselben die Bildung der Verbindung $A_m B_n$ nicht vollendet, infolgedessen enthalten diese Schmelzen im Vergleich mit den längere Zeit hindurch erhitzten Schmelzen einen Mehrgehalt an den Komponenten A und B, wodurch die Temperatur des Beginnes der Kristallisation, sowohl die der Ausscheidung der Kristalle von $A_m B_n$, als auch die der Kristalle A und B, erniedrigt wird. Bei gleicher Expositionsdauer der verschiedenen Schmelzen gibt die gestrichelte Kurve $a e_1 d_1 f_1 b$ die Temperaturen, bei denen die Ausscheidung der Kristalle A, $A_m B_n$ oder B auf den betreffenden Kurvenästen erfolgt. Wenn die Konzentration der Schmelzen durch Ausscheidung der Kristalle von A oder der von $A_m B_n$ gleich derjenigen des Punktes e_1 geworden ist, so enthält die Schmelze mindestens 3 Molekülarten: A, $A_m B_n$ und B.

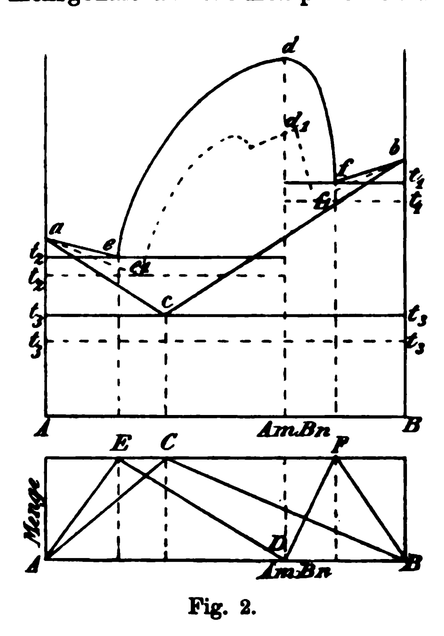


Fig. 2.

Da die Bildungsgeschwindigkeit von $A_m B_n$ gegenüber der Geschwindigkeit, mit der sich die Kristalle ausscheiden, nicht in Betracht kommt, so wird auch bei gleichzeitiger Ausscheidung der Kristalle von A und $A_m B_n$ die Konzentration der Schmelze e_1 sich weiter ändern, bis schliefslich bei einer Temperatur, die tiefer liegt als die Temperatur t_3. also etwa bei t'_3 Fig. 2 die Ausscheidung der Kristalle von B beginnt, wodurch der Rest der Schmelze unter gleichzeitiger Ausscheidung von drei Kristallarten bei konstanter Temperatur kristallisiert. Analoges gilt für die Kristallisation der B-reichen Schmelzen, nachdem dieselben die Konzentration des Punktes f_1 angenommen haben.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen werden sich im allgemeinen zwei Kristallisationsintervalle, von denen das zweite mit einem Haltepunkt abschliefst, finden, nur auf den Abkühlungskurven

der Schmelzen von der Konzentration der Punkte e_1 und f_1 wird sich je ein Kristallisationsintervall mit einem an dasselbe sich schliefsenden Haltepunkt finden.

Über die Mengen, welche bei der Temperatur t'_3 und innerhalb der Kristallisationsintervalle kristallisieren, lassen sich keine allgemeinen Regeln aufstellen, denn dieselben werden von der Geschwindigkeit, mit der sich die Verbindung $A_m B_n$ bildet, direkt beeinflufst. Der Einflufs der Konzentration der Schmelze auf jene Geschwindigkeit dürfte aber ein erheblicher und recht komplizierter sein.

Aus diesem Grunde kann auch über die Gestalt der Kurve $e_1 d_1 f_1$ nichts Allgemeines ausgesagt werden. Wenn mit wachsender Menge von A die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung in den Schmelzen stark zunehmen sollte, so könnte es hierdurch, weil dann bei gleicher Expositionsdauer in gleichen Mengen der Schmelzen die Menge der Verbindung mit zunehmendem A zunehmen würde, zu einer Verschiebung des Maximums bei d, zu gröfserem Gehalt an A oder auch zur Bildung eines zweiten Maximums, wie auf der Kurve $e_1 d_1 f_1$ in Fig. 2 angedeutet, kommen. Jedenfalls hängt die Form dieser Kurve von der Expositionsdauer der Schmelzen ab, und die Existenz irgend eines Maximums beweist nicht die Existenz einer Verbindung, noch dürfen aus der Konzentration eines Maximums Schlüsse auf die Zusammensetzung einer Verbindung gezogen werden.

Wenn sich in den Mischungen der Schmelzen von A und B ein Gleichgewicht zwischen den Molekülarten A, B und $A_m B_n$ langsam herstellt, so würde man nach sehr langer Expositionsdauer der Schmelzen zu einer der Gleichgewichtskurve $aedfb$ analogen Grenzkurve kommen, die Kristallisation der Schmelzen würde sich aber ganz ähnlich, wie bei den nicht genügend lang exponierten Schmelzen vollziehen.

Wenn die beiden Flüssigkeiten, bevor sich die Verbindung in gröfserer Menge gebildet hat, miteinander nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, so komplizieren sich durch die Heterogenität des flüssigen Systems die Verhältnisse so, dafs die Vorgänge bei der Abkühlung sich der quantitativen Betrachtung entziehen. Ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Verbindung bildet, gering, so wird gleich nach dem Beginn der Einwirkung der beiden Flüssigkeiten aufeinander, die Kristallisation sich so vollziehen, wie in Systemen mit zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, aus denen nur die beiden reinen Komponenten kristallisieren. Verschwindet dann,

nachdem sich eine gewisse Menge der Verbindung gebildet hat, die eine flüssige Phase, so wird sich der Verlauf der Kristallisation mit der Expositionszeit der Schmelzen in der durch Fig. 2 beschriebenen Weise ändern.

Nachdem wir uns über die Hauptänderungen bei der Kristallisation binärer Schmelzen, welche durch langsame Bildung einer Verbindung bedingt werden, informiert haben, können wir auf die Prüfung der Hypothese, daſs die Abnormitäten bei der Kristallisation der Aluminium-Antimonschmelzen durch die langsame Bildung der Verbindung AlSb verursacht werden, näher eingehen. Zu diesem Zweck veranlaſste ich Herrn Dr. E. Siede, folgenden Versuch auszuführen.

In geschmolzenes Aluminium wurde im Laufe von 3 Minuten Antimon eingetragen, so daſs die Gesamtmenge der Schmelze 30 g betrug und die beiden Metalle im Verhältnisse ihrer Atomgewichte, also 18.4 °/₀ Al und 81.6 °/₀ Sb vorhanden waren. Beim Eintragen des Antimons wurde mit einer Porzellanröhre gut umgerührt; während die Temperatur von 650°—700° schwankte, schmolz das Antimon schnell. Gegen Ende der dritten Minute schienen sich, der Bewegung des Rührers nach zu urteilen, einige Kristalle abgeschieden zu haben. Darauf lieſs man nach Einführung des Thermoelementes erkalten und bestimmte während der Abkühlung von 10 zu 10 Sekunden die Temperatur. Nach Abkühlung des Tiegels auf Zimmertemperatur wurde die Temperatur nochmals gesteigert und bei 715° 30 Minuten lang konstant erhalten und darauf wiederum die Abkühlungskurve der Schmelze bestimmt. Bei der dritten Erhitzung desselben Regulus betrug die Zeitdauer der Exposition bei 715° 60 Minuten. Auf den Abkühlungskurven fanden sich je zwei Haltepunkte. Die Summe der Zeitdauer der beiden Haltepunkte nimmt mit der Expositionsdauer der Schmelzen bei 715° langsam ab. Hiermit stimmt die Beobachtung, daſs sich nach 4 Minuten wenig Kristalle, nach 30 Minuten schon mehr, und nach 90 Minuten so viel Kristalle gebildet hatten, daſs die Schmelze nicht mehr umgerührt werden konnte. Es hatten sich also allmählich die Kristalle einer schwerschmelzbaren Verbindung ausgeschieden, wodurch die Menge des freien Al und Sb abgenommen hatte.

Da die Bildung der Verbindung AlSb bei 715°, wie aus diesen Versuchen zu ersehen ist, recht langsam vor sich geht, in 100 Minuten war erst etwa $^1/_{10}$ der ganzen vorhandenen Menge in Verbindung getreten, denn die Zeitdauer der Kristallisation hatte nur von 120

Temp., bei welcher die Mischung erhalten wurde	Zeitdauer der Exposition[1]	Temp. des Haltepunktes	Zeitdauer der Kristallisation	Gesamtzeitdauer
650—750°	4 Min.	639° 604	43 Sek. 77 "	120 Sek.
715	30 "	654 622	46 " 78 "	119 "
715	60 "	654 624	43 " 63 "	106 "
auf 1100 erhitzt	gleich wieder abgekühlt	Kristallisationsintervall	55 "	
1100	30 Min.	Beginn der Kristallisation bei 650° Ende bei 609°	30 "	

bis auf 106 Sekunden abgenommen; so wurde, um die Bildung der Verbindung zu beschleunigen, der schon früher erhitzte Regulus nochmals auf 1100° erhitzt und darauf gleich wieder der Abkühlung überlassen, während die Bestimmung einer Abkühlungskurve ausgeführt wurde. Schliefslich wurde die Schmelze nochmals der Temperatur 1100° während der Zeitdauer von 30 Minuten exponiert und wieder eine Abkühlungskurve bestimmt.

Die Zeitdauer der Kristallisation hat sich durch Steigerung der Expositionstemperatur auf 1100° schnell von 109 auf 55 und 30 Sekunden verkleinert. Etwa $^3/_4$ der ursprünglichen Emulsion von Aluminium und Antimon haben sich miteinander verbunden, was auch durch die Struktur des Regulus bestätigt wird.

Zu Beginn der Einwirkung der beiden flüssigen Metalle aufeinander sind bei 715° zwei Schichten vorhanden, was durch die Struktur des erkalteten Regulus bestätigt wird. Der Al-Gehalt in der Sb-reichen Schicht und der Sb-Gehalt in der Al-reichen Schicht kann nur ein geringer sein, denn der Schmelzpunkt der Al-reichen Schicht liegt nur 18° unterhalb des Schmelzpunktes der Al- und derjenigen der Sb-reichen Schicht nur 17° unterhalb des Sb-Schmelzpunktes. Durch Bildung der Verbindung, die bei 650° in den Schmelzen von Al und Sb sehr wenig löslich ist, steigen die Schmelzpunkte der gesättigten Lösungen etwas an. Nachdem aber die Sb-Al-Mischung auf 1100° erhitzt worden ist, hat die Löslichkeit der beiden Metalle

[1] Während des Schmelzens und des Erhitzens der Schmelzen wurde in den hessischen Tiegel, in dem sich die Schmelzen befanden, ein Strom Kohlensäure geleitet, um das Abbrennen möglichst zu verhindern.

durch Gegenwart der Verbindung erheblich zugenommen, denn an Stelle der Haltepunkte bei 654° und 624° findet sich jetzt ein Kristallisationsintervall, das sich von 650° bis 609° erstreckt. Man darf also, da bei 1100° die Schmelze jedenfalls in kurzer Zeit homogen wird, die geringe Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung nicht auf Diffusionsvorgänge im nicht homogenen System schieben, sondern hat hier den ersten Fall, in dem sich die Verbindung zweier Metalle langsam bildet.

Die Temperatur des Beginnes der Kristallisation der Verbindung wird mit der Expositionsdauer der Schmelzen wachsen, was auch durch den Versuch bestätigt wurde. Hierauf ist auch die ungenügende Übereinstimmung der Angaben Gautiers und Campbells zurückzuführen; auf die Erhitzungsdauer der Schmelzen haben diese Autoren nicht geachtet. Auch die Lage der Maxima ist eine zufällige, nicht durch die Zusammensetzung der Verbindungen fest bestimmte. Gautier fand das eine Maximum bei 14 % Al, während Campbell und Mathews, wahrscheinlich nach längerem Erhitzen der Schmelzen, dasselbe Maximum bei etwa 19 % Al fanden. Das Auftreten des anderen Maximums wurde auf sekundäre Umstände zurückgeführt, nach längerer Expositionszeit der Schmelzen müfste dieses Maximum verschwinden. Diese Folgerung ist auf ihre Richtigkeit nicht weiter geprüft worden, da die Ausführung der notwendigen Versuche gewissen Schwierigkeiten begegnete, indem Al-reiche Schmelzen bei 1200° Porzellanröhren zu stark angreifen.

Bei den Zinn-Aluminiumlegierungen finden sich nach Campbell und Mathews ebenfalls ganz abnorme Verhältnisse, welche sich, wie mir scheint, ebenfalls auf die langsam vor sich gehende Bildung einer Al-Sn-Verbindung zurückführen lassen werden. Da hier die beiden geschmolzenen Metalle sich in allen Verhältnissen miteinander mischen, und der Schmelzpunkt der Verbindung viel tiefer liegt als derjenige der Al-Sb-Verbindung, so wird es bei diesem Falle möglich sein, die langsam vor sich gehende Bildung der Verbindung bequemer und genauer wie beim Al und Sb zu verfolgen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1905.

Allgemeiner Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff.[1]

Von

E. Ebler.

Für die häufiger vorkommenden Metalle: Zinn, Antimon, Arsen, Silber, Quecksilber, Wismut, Blei, Eisen, Aluminium, Chrom, Kupfer, Zink, Mangan, Kadmium, Nickel, Kobalt, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Ammonium.

Zu den zeitraubendsten und unangenehmsten Operationen des von Bergmann stammenden und von Fresenius verbesserten, allgemein üblichen Trennungsverfahrens gehört die Fällung der Sulfide der Kupfergruppe mit gasförmigem Schwefelwasserstoff. Abgesehen von den widrigen und gesundheitsschädlichen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs, ist die Fällung der genannten Sulfide nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen (Säuregehalt, Substanzkonzentration, Temperatur) genau; diese Optimalbedingungen sind aber für die Fällung jedes einzelnen Metallsulfids verschiedene, so dafs man wohl die Fällung eines Sulfids unter solchen Bedingungen ausführen kann, dafs die Abscheidung quantitativ erfolgt; aber bei der qualitativen Analyse mufs man mit einem komplizierten Gemenge rechnen, und ist deshalb gezwungen, die äufseren Fällungsbedingungen so zu wählen, dafs sie von keiner der Optimalbedingungen für die Fällung der einzelnen Sulfide allzusehr abweichen.

Auf die Mängel innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe habe ich schon früher hingewiesen.[2]

---

[1] Vergl. auch E. Ebler, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen, S. 58 u. f., Habilitationsschrift, Heidelberg 1905.

[2] E. Knoevenagel und E. Ebler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3055.

Schon im Jahre 1887 schlug J. KLEIN[1] vor, für die Trennung einzelner Metalle an Stelle von Schwefelwasserstoff eine Lösung von dithiocarbaminsaurem Ammonium

$$C\begin{cases} NH_2 \\ =S \\ S-NH_4 \end{cases}$$

zu verwenden, und gibt an, dafs sich das Reagens besonders gut als Fällungsmittel für Kupfer und Zink, und zu deren Trennung voneinander eignet. Das Kupfersalz der Dithiocarbaminsäure fällt aus salzsaurer Lösung als gelber Niederschlag vollständig aus und ist in verdünnter Salzsäure unlöslich; das entsprechende Zinksalz dagegen ist löslich in verdünnter Salzsäure, aber unlöslich in Essigsäure. Der Umstand, dafs Aluminium- und Chromisalze durch das Reagens nur teilweise als Hydroxyde gefällt werden, zum Teil aber, vermutlich als dithiocarbaminsaure Salze in Lösung bleiben, verbietet die Anwendung des Reagens als allgemeinen Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen Analyse.

Im Jahre 1894 machten R. SCHIFF und N. TARUGI[2] auf die Übelstände beim Arbeiten mit Schwefelwasserstoff aufmerksam und schlugen vor, den Schwefelwasserstoff durch Thioessigsäure, CH_3-COSH, bezw. deren Salze zu ersetzen. Die Thiacet-Methode hat sich jedoch seither wenig Eingang in die Laboratorien verschafft; dieser Umstand findet seine Erklärung in der Schwerzugänglichkeit der Thioessigsäure und ihrer Salze; auch die neuere von R. SCHIFF[3] etwas modifizierte Darstellungsweise der Thioessigsäure ist, zumal für Anfänger, unbequem und zeitraubend.

M. VOGTHERR[4] schlägt als Ersatz für den Schwefelwasserstoff das Ammoniumdithiokarbonat,

$$C\begin{cases} S-NH_4 \\ =O \\ S-NH_4 \end{cases}$$

vor, das er sich durch längeres Schütteln von 5 Teilen Schwefelkohlenstoff und 6 bis 7 Teilen 30 $^0/_0$ igem Ammoniak und nachheriges Neutralisieren mit Salz- oder Essigsäure bereitet. KLEIN[5]

[1] *Rep. Ann. Chem.* 7, 629. (Ref. *Centrbl.* 1887, 1469.)
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 (1894), 3437.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28 (1895), 1204.
[4] *Ber. deutsch. pharm. Ges.* 8 (1898), 228.
[5] *Ber. deutsch. pharm. Ges.* 8 (1898), 289.

hält VOGTHERRS Reagenz überhaupt nicht für Ammoniumdithiokarbonat, sondern für ein Gemenge von dithiocarbaminsaurem-,

$$C\begin{cases} NH_2 \\ S \\ S-NH_4 \end{cases}, \text{ sulfokohlensaurem-, } C\begin{cases} S-NH_4 \\ S \\ S-NH_4 \end{cases},$$

Rhodan- und Schwefelammonium und hält die Anwendung des Reagenz an Stelle von Schwefelwasserstoff in der allgemeinen qualitativen Analyse für vollkommen ausgeschlossen.

A. RAWITSCH[1] umgeht den Schwefelwasserstoff dadurch, dafs er direkt die Analysensubstanz mit gelbem Schwefelammonium digeriert und dann sowohl die Lösung, wie den Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt. RAWITSCH gibt folgendes Schema:

Analyse + $(NH_4)_2S$

Niederschlag: 3 und 4. (mit schwacher HCl in der Kälte)		Lösung: 1, 2, und 5. (mit HCl)	
Ndschl.: 4 + Ni + Co.	Lsg.: 3 ohne (Ni + Co) u. Phosphate.	Ndschl.: 5.	Lsg.: 1 u. 2

Dabei bedeutet:

1. K; Na.
2. Ba; Sr; Ca; Mg.
3. Al; Cr; Fe; Zn; Mn.
4. Ag; Hg; Pb; Cu; Cd; Ni; Co; Bi; und Phosphate der Gruppe 2.
5. As; Sb; Sn; Au; Pt.

Speziell zu diesem Versuch ist zu erwähnen, dafs RAWITSCH zur Scheidung seiner Hauptgruppen gerade die beiden gröfsten Ungenauigkeiten des üblichen Trennungsverfahrens übernimmt. Das ist die Extraktion der Sulfide des Zinns, Arsens, Antimons, Golds und Platins mit gelbem Schwefelammonium[2] und die Behandlung des Sulfidgemenges der übrigen Metalle mit verdünnter kalter Salzsäure zwecks Herauslösung der Sulfide von Mangan, Zink und Eisen, und der Hydroxyde von Aluminium und Chrom. Beide Extraktionen,

---

[1] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 761. (Ref. *Chem. Centrbl.* **1899** (I), 376.

[2] Vergl. E. KNOEVENAGEL und E. EBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3056.

besonders die erstere, verlaufen erfahrungsgemäfs höchst unvollkommen.[1]

Alle die soeben erwähnten Forscher vermeiden zwar die Verwendung des Schwefelwasserstoffs und die damit verbundenen rein äufserlichen Unannehmlichkeiten, aber sie verwenden dem Schwefelwasserstoff nahestehende Stoffe, und bei allen diesen Verfahren bildet die verschiedene Löslichkeit der Metallsulfide in Salzsäure, Ammoniak und Wasser die Grundlage zur Trennung der Hauptgruppen. Der Charakter des ganzen üblichen Trennungsganges, die einzelnen Gruppen des Bergmann-Freseniusschen Verfahrens mit allen den ihnen anhaftenden kleinen Mängeln bleiben im Prinzip erhalten.

Will man den Schwefelwasserstoff, und auch nach Möglichkeit das Schwefelammonium, als Gruppenreagentien im Trennungsgang vermeiden, so darf man eben nicht die verschiedene Löslichkeit der Sulfide für die Trennung der Hauptgruppen zugrunde legen, sondern mufs von anderen Unterschieden ausgehen.

Die Grundlage für die Trennung der Hauptgruppen des im nachfolgenden beschriebenen allgemeinen Trennungsganges bildet die äufserst verschiedene Tendenz der Metalle, mit Ammoniak beständige komplexe Kationen zu bilden, d. h. die Verschiedenheit, dafs sich viele Metallhydroxyde bei Gegenwart von Ammonsalzen in überschüssigem Ammoniak auflösen, andere dagegen in Ammoniak nahezu vollkommen unlöslich sind.

Bei der praktischen Durchführung dieser Hauptgruppentrennung traten vor allem drei Schwierigkeiten auf. Erstens störten die Zinn- und Antimonverbindungen, weil sie durch Ammoniak nur teilweise niedergeschlagen werden; zweitens reagiert die Arsensäure in ammoniakalischer Lösung mit den Schwermetallen, den Erdalkalien und namentlich mit dem Magnesium unter Bildung in Ammoniak unlöslicher Arseniate, und drittens wird die erwähnte Hauptgruppentrennung bei Anwesenheit von Manganverbindungen ungenau, weil eine ammoniakalische Manganosalzlösung an der Luft durch allmähliche Oxydation braune Flecken von Manganihydroxyd absetzt.

Zur Vermeidung des ersten Übelstandes werden vor der Hauptgruppentrennung Zinn und Antimon als unlösliche Metazinn- und Metaantimonsäure abgeschieden.[2] Zur Vermeidung des erwähnten störenden Einflusses der Arsensäure wird dieselbe nach der Abscheidung des Zinns und Antimons entweder durch Abdestillieren

[1] Vergl. E. Knoevenagel, Praktikum des anorganischen Chemikers, S. 217.

[2] Vergl. Busse, *Zeitschr. analyt. Chem.* **17**, 53.

des gesamten Arsens als Arsentrichlorid, bezw. Arsenigsäure-Methylester, oder durch Reduktion zu arseniger Säure unschädlich gemacht; zu dieser Reduktion hat sich ein Gemenge von Jodwasserstoffsäure und Hydrazinchlorid als besonders geeignet erwiesen.

Der dritte durch die Oxydation des Manganoammoniumkomplexes verursachte Übelstand wird durch Zusatz eines Hydrazin-, oder noch besser eines Hydroxylaminsalzes vermieden; durch diesen Zusatz werden die Ferrisalze zu Ferrosalzen reduziert; auch aus deren ammoniakalischer Lösung fällt durch den oxydierenden Einflufs des Luftsauerstoffs allmählich ein Teil des Eisens als Ferrihydroxyd aus. Um diese teilweise Ausfällung zu einer vollständigen zu gestalten, gibt man einen Überschufs eines Hydroxylaminsalzes zu, das auf eine ammoniakalische Ferrosalzlösung oxydierend einwirkt, unter quantitativer Bildung von Ferrihydroxyd.[1]

Man bereitet also die Lösung der Analysensubstanz zur Hauptgruppentrennung vor, indem man zunächst die Zinn- und Antimonverbindungen, dann die eventuell vorhandene Phosphorsäure abscheidet und zweckmäfsig auch das Silber als Chlorid herausfällt, wenn es nicht schon als solches beim Behandeln der Substanz mit Königswasser zurückgeblieben ist. Alsdann reduziert man die Arsensäure oder destilliert das gesamte Arsen ab. Nun kann die Hauptgruppentrennung durch Fällung mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak bei Gegenwart von Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen erfolgen (N_3 und F_3) in der Tabelle auf Seite 68. Dadurch erhält man im Niederschlag N_3 als 1. Hauptgruppe das Eisen, Blei, Wismut, Aluminium, Chrom und Quecksilber, und im Filtrat F_3 die übrigen Metalle als Hauptgruppe 2.

In der 1. Hauptgruppe (N_3) kann man nach dem nämlichen Prinzip weiter trennen, indem man die Auflösung des Niederschlags N_3 abermals mit Ammoniak fällt, aber diesmal ohne Zusatz eines Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzes, wodurch das Quecksilber als komplexes Merkuriammoniumsalz in Lösung bleibt. F_5.

Aus der Lösung der 2. Hauptgruppe (F_3) kann man nach dem Ansäuern das Kupfer direkt als Rhodanür bezw. als Jodür quantitativ ausfällen.[2] N_9.

---

[1] E. Ebler, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen. Heidelberg 1905, S. 20 u. 76. Siehe auch F. Haber, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29** (1896), 2444. Vergl. auch P. Jannasch und W. Cohen, *Journ. prakt. Chem.* [2] 72 (1905), 1 u. f.

[2] E. Knoevenagel und E. Ebler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3065. — H. Baubigny und P. Rivals, *Compt. rend.* **137**, 753.

Innerhalb der Untergruppen konnte ich zweimal (Trennung von N_7 und F_7 und Trennung von N_{12} und F_{12}) mit gutem Erfolge die bereits seit einer Reihe von Jahren erprobte Wasserstoffsuperoxyd-Methode[1] anwenden. Nur in einem Falle, zur Trennung innerhalb einer Untergruppe (N_{10} von F_{10}), gebrauche ich Schwefelammonium.

So ergab sich durch zweckmäfsig kombinierte Fällungen bei Gegenwart von Salzen des Hydroxylamins, Hydrazins und Wasserstoffsuperoxyd, teils in saurer, alkalischer und ammoniakalischer Lösung, ein Trennungsverfahren, das die Anwendung von Schwefelwasserstoff vollkommen ausschliefst, die Verwendung des Schwefelammoniums einschränkt und dabei ebenso genau und rascher zum Ziele führt, als das alte Verfahren.

Dabei war ich bemüht, für die einzelnen Fällungen nach Möglichkeit quantitativ erprobte Reaktionen zu verwenden, wie dies des Näheren aus der genauen Beschreibung des Trennungsganges ersichtlich ist.

Ich habe ferner jegliches Abrauchen mit Salzsäure grundsätzlich vermieden, solange noch Arsen, Antimon und Quecksilber abzuscheiden sind, weil durch das Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, beträchtliche Mengen von Arsen, Antimon und Quecksilber durch Verflüchtigung ihrer Chloride verloren gehen.

Den verschiedenen Grundlagen entsprechend, sind naturgemäfs die analytischen Gruppen und Untergruppen bei diesem Verfahren anders zusammengesetzt, als die Gruppen des üblichen Trennungsganges. Nur die Gruppe der Erdalkalien und Alkalien bleibt als solche erhalten.

Die Edelmetalle der Gold- und Platingruppe fallen bei der Reduktion mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen, je nachdem ihre Lösung alkalisch, ammoniakalisch, mineral- oder essigsauer ist, teils vollständig, teils unvollkommen in metallischem Zustande aus.[2] Ist nun gleichzeitig Quecksilber zugegen, so entstehen bei der Reduktion Niederschläge, die aus den Amalgamen der Edelmetalle bestehen und abweichende Lösungsverhältnisse zeigen.[3]

Noch komplizierter werden die Verhältnisse bei Gegenwart von Palladium. Durch den äufserst fein verteilten Edelmetallniederschlag

---

[1] E. Knoevenagel, Praktikum d. anorg. Chem., S. 218. Vergl. auch P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 48 u. f.

[2] E. Knoevenagel und E. Ebler, *Ber. deutsch. Ges.* **35** (1902), 3067.

[3] N. Tarugi, *Gazz. chim. Ital.* [1] **26** (1896), 425 und [2] **33** (1903), 171.

werden die Hydroxylamin- und Hydrazinsalze katalytisch zersetzt, unter Bildung von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak.[1] Dieser Wasserstoff vereinigt sich nun mit dem eventuell vorhandenen Palladium zu Palladiumwasserstoff, der nun seinerseits wieder ganz andere Reduktionswirkungen hervorruft, als die Hydroxylamin- und Hydrazinsalze allein.[2]

Bei Anwesenheit dieser Edelmetalle kann man deshalb den im nachfolgenden beschriebenen Trennungsgang nicht in dieser einfachen und rasch zum Ziele führenden Form aufrecht erhalten.

Aus diesen Gründen, und auch weil in den weitaus meisten Fällen die seltenen Metalle nicht berücksichtigt zu werden brauchen, habe ich diese Elemente in den nachfolgenden Trennungsgang nicht aufgenommen.

Ich behalte es mir für spätere Untersuchungen vor, die seltenen Elemente in den Trennungsgang einzureihen.

Beschreibung des allgemeinen Trennungsverfahrens.

(Siehe S. 68.)

Auflösung der Substanz.

Mit kleinen Mengen (ca. 0.1 g) der zu untersuchenden Substanz werden Lösungsproben mit Wasser, verdünnter und konzentrierter Salpetersäure und mit Königswasser angestellt.

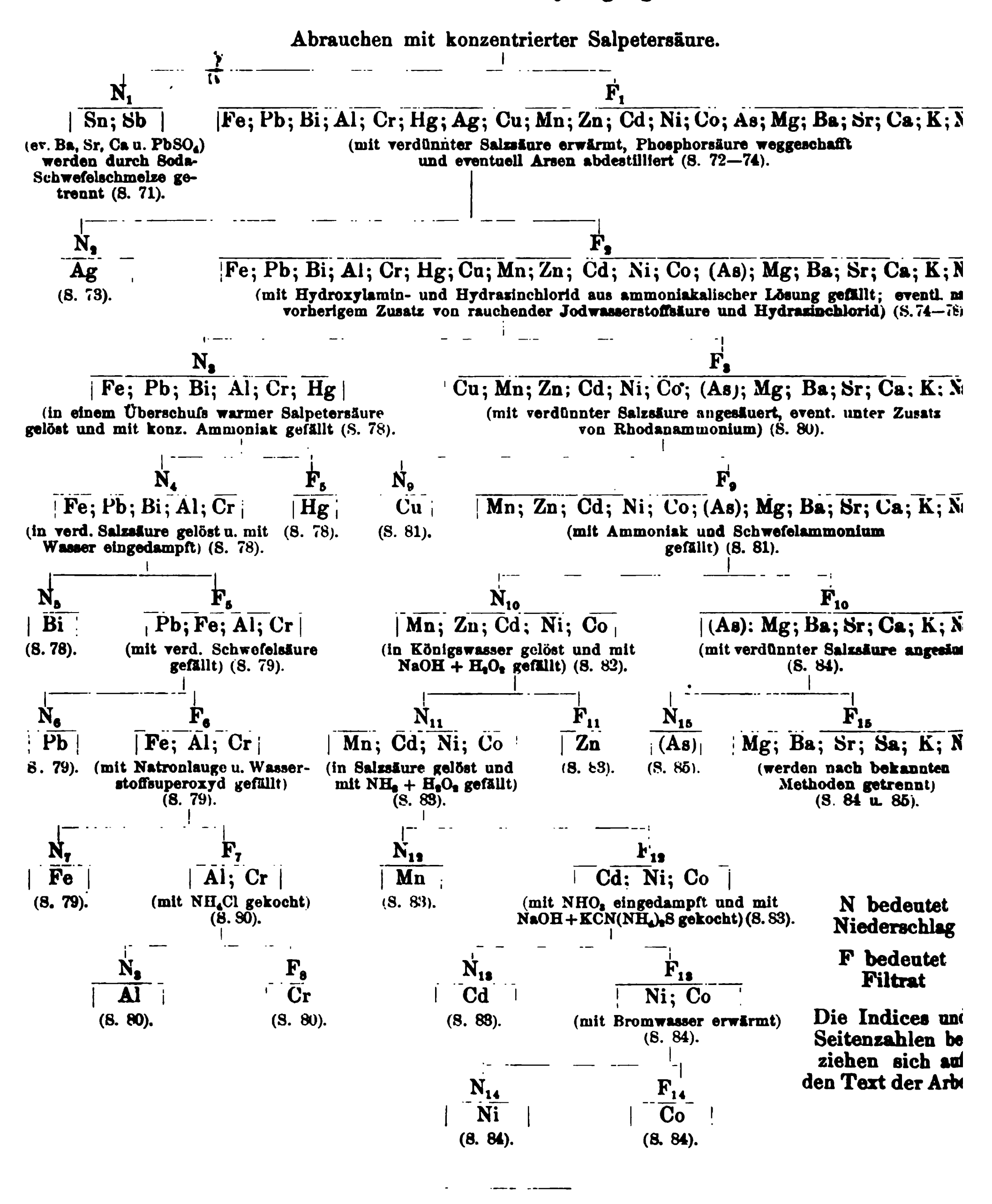
Liegt eine Substanz vor, die in Wasser oder Salpetersäure löslich ist, so übergieſse man die ganze zur Analyse zu verwendende Menge (ca. 1 g) in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salpetersäure und rauche damit bis zur Trockene ein (zuletzt auf dem Wasserbade). Den erhaltenen Rückstand übergieſse man wieder mit konzentrierter Salpetersäure und wiederhole das Abrauchen mehrere Male, bis alles in der Analysensubstanz eventuell enthaltene Chlor vertrieben ist. Auch wenn eine Substanz nur wenig Chloride enthält, muſs man mehrere Male mit konzentrierter Salpetersäure abrauchen, denn gerade die letzten Reste Chlor sind schwer zu entfernen. Nur wenn man sich durch sichere Vorproben davon

---

[1] A. Sabanejeff, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31**, 375. — S. Tarnatar, *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 475 und **41** (1902), 37. — A. Purgotti und L. Zanichelli, *Gazz. Chim, Ital.* [1] **34** (1904), 57.

[2] H. Schiff, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18** (1885), 1727. — P. Jannasch und L. Rostosky, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 2441

Tabelle zum Analysengang.



überzeugt hat, dafs die Analysensubstanz vollkommen halogenfrei ist, genügt einmaliges Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure.[1]

Bei Gemengen, die nur in Königswasser löslich sind, bewerkstellige man die Lösung in Königswasser und rauche dann diese mit konzentrierter Salpetersäure bis zur Vertreibung der Salzsäure ein.

Bei Substanzen, die in Königswasser nur teilweise löslich sind, filtriere man den durch Behandlung mit Königswasser nach dem Verdünnen bleibenden Rückstand ab und behandle das Filtrat wie oben. Den Rückstand untersuche man für sich nach den hierfür gebräuchlichen Methoden.

Enthält eine Substanz komplexe Cyanverbindungen, so müssen diese vor Beginn des weiteren Verfahrens zerstört werden. Zu dem Ende übergiefst man die ursprüngliche, fein gepulverte Substanz mit der etwa zehnfachen Menge eines Gemisches gleicher Teile rauchender Salzsäure und rauchender Salpetersäure und erhitzt in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Luftkühler ca. $^1/_2$ Stunde lang zum gelinden Sieden. Dann wird verdünnt, abfiltriert, und das Filtrat in der oben beschriebenen Weise bis zur Entfernung der Salzsäure mit konzentrierter Salpetersäure eingeraucht. Ein etwa bleibender Rückstand kann neben Baryum-, Strontium-, Calcium- und Bleisulfat, Bleichlorid, Silberchlorid, Zinnsäure, Antimonsäure, Kieselsäure und geglühten Oxyden, auch noch komplexe Cyanide von Schwermetallen enthalten, die selbst durch Kochen mit konzentriertem Königswasser unter Rückflufs nicht zerstörbar sind. Man mufs deshalb eine kleine Probe des Rückstandes durch Potascheschmelze oder Destillation mit verdünnter Schwefelsäure nochmals auf Cyan prüfen; ist noch Cyan vorhanden, so raucht man zu dessen vollständiger Entfernung den gesamten Rückstand zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure

[1] Das Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure bezweckt neben der vollständigen Vertreibung der Salzsäure auch die Austreibung bezw. Zerstörung des Broms, Jods, der schwefligen Säure, der salpetrigen Säure, des Schwefelwasserstoffs, der Säuren des Chlors und ähnlicher den Analysengang störender Substanzen.

Die vollkommene Entfernung aller Salzsäure ist zur quantitativen Abscheidung der Zinn- und Antimonverbindungen in Form von Metazinn- und Metaantimonsäure notwendig. Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid genügt selbst vier- und fünfmaliges Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure nicht, um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen. Diese geringe Menge an Quecksilber gebundenes Chlor beeinträchtigt aber, wegen der geringen Dissoziation der Quecksilberchloridlösungen, die vollständige Fällung der Metazinn- und Metaantimonsäure nicht.

bis zur Sirupkonsistenz und dann mit konzentrierter Salpetersäure ganz bis zur Trockene ein.[1] Der hierbei eventuell bleibende Rückstand wird mit etwa der zehnfachen Menge heifser, verdünnter Salpetersäure aufgenommen und abfiltriert; er ist jetzt frei von Cyan und kann Baryum-, Strontium-, Calcium-, Bleisulfat, Bleichlorid, Silberchlorid, Zinnsäure, Antimonsäure, Kieselsäure und geglühte Oxyde enthalten und wird nach den bekannten Methoden untersucht. Das Filtrat von diesem Abrauchrückstand wird mit Filtrat F_1 vereinigt; ein etwa dadurch entstehender Niederschlag, der nur Baryum-, Strontium-, Calcium- oder Bleisulfat sein kann, wird abfiltriert, ausgewaschen und mit dem zuerst erhaltenen Hauptrückstand vereinigt.

Es ist in allen Fällen ratsam, die komplexen Cyanverbindungen auf die soeben beschriebene Weise zu zerstören, indem man zunächst mit konzentriertem Königswasser unter Rückflufs kocht, und erst dann im Rückstand die eventuell noch nicht zerstörten Cyanverbindungen durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt. Diese Art der Zerstörung komplexer Cyanverbindungen hat vor der in den meisten Lehrbüchern der analytischen Chemie empfohlenen Methode, — nämlich die Substanz direkt mit konzentrierter Schwefelsäure einzudampfen — mancherlei Vorzüge; denn abgesehen davon, dafs das Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure zu den lästigsten und unsaubersten Operationen gehört, vermeidet man die störende Bildung unlöslicher Produkte (Erdalkalisulfate und Chromverbindungen).[2] Vor allem aber verliert man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen, Quecksilber, Arsen und Antimon beim direkten Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure durch Verflüchtigung von Quecksilberchlorid, Arsentrichlorid und Antimonchlorid grofse Mengen von Quecksilber, Arsen und Antimon.

[1] Um in Lösung gegangenes Stanni- oder Antimonylsulfat zu zerstören.

[2] Beim Abrauchen eines Gemisches von Ferro- oder Ferricyankalium und Chromisalzen oder Chromaten mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein weifser, in Wasser, in verdünnten und konzentrierten, kalten und heifsen Säuren vollständig unlöslicher Körper, Ferrochromit, $FeCrO_4$; dieselbe Substanz entsteht auch beim Abrauchen von Ferrosalzen und Chromisalzen oder Chromaten mit konzentrierter Schwefelsäure. Dieser Körper läfst sich ebenso wie der natürliche Chromeisenstein durch alkalische oxydierende Schmelzen aufschliefsen, aber ungleich leichter, als der natürliche Chromeisenstein; schon durch gelindes Erwärmen der Substanz mit einem Gemenge gleicher Teile 20%iger Natronlauge und 3%igem Wasserstoffsuperoxyd tritt Zersetzung ein; es entsteht Natriumchromat und Ferrihydroxyd.

Den durch Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure bis zur Vertreibung aller Salzsäure erhaltenen Rückstand N_1 nehme man mit verdünnter, heifser Salpetersäure auf, wasche ihn zunächst mit heifser Salpetersäure und dann mit Wasser gut aus. Dieser Rückstand N_1 enthält das Zinn als Metazinnsäure, und das Antimon als Metaantimonsäure.[1] Das Filtrat F_1 enthält die übrigen Metalle als Nitrate.

Der Rückstand N_1 von Zinnsäure und Antimonsäure hält bisweilen hartnäckig geringe Mengen von Kupfer, Blei, Wismut und anderen Metallen zurück, die sich selbst durch heifse Salpetersäure nicht extrahieren lassen. In vielen Fällen hat es sich nützlich erwiesen, den Rückstand gelinde zu glühen und ihn dann nochmals mit heifser verdünnter Salpetersäure auszuwaschen; diese salpetersaure Lösung wird mit dem Filtrat F_1 vereinigt. Sicherer lassen sich die verunreinigenden Metalle entfernen, wenn man (was ja zur Aufschliefsung der Zinn- und Antimonsäure ohnehin geschehen mufs), den Rückstand N_1 mit der 6 fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile Schwefel und Sodapotasche (im Verhältnis der Molekulargewichte gemischt) schmilzt.[2] Beim Behandeln mit Wasser löst sich das gebildete Sulfostannat und Sulfoantimoniat darin auf, während die verunreinigenden Metalle als Sulfide ungelöst bleiben; den Rückstand erwärmt man mit Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit dem

---

[1] Enthält die Analysensubstanz Verbindungen des Phosphors, so findet sich im Rückstand N_1 auch Stanniphosphat, $Sn_3(PO_4)_4$; ist das Verhältnis der in der Analysensubstanz vorhandenen Mengen Zinnsäure zu Phosphorsäure kleiner als 3 zu 4, so findet sich das Zinn im Rückstand N_1 nur in der Form von Stanniphosphat vor, und das Filtrat F_1 enthält noch Phosphorsäure; ist das Verhältnis gröfser als 3 zu 4, so ist Filtrat frei von Phosphorsäure, der Rückstand N_1 aber enthält das Zinn in Form eines Gemisches von Metazinnsäure und Stanniphosphat.

Hat man durch Vorproben Anhaltspunkte gewonnen, in einer Substanz die gleichzeitige Anwesenheit gröfserer Mengen von Zinn- und Antimonverbindungen eventl. neben Erdalkali- und Bleisulfat, dagegen die Abwesenheit von Silikaten, Chlorsilber und geglühten Oxyden zu vermuten, so erleichtert man sich die Arbeit wesentlich, wenn man den in Königswasser unlöslichen Anteil (der nur einen Teil der Zinn- und Antimonsäure enthält) nicht für sich untersucht, sondern die mit Königswasser behandelte Substanz, ohne zu filtrieren, mit konzentrierter Salpetersäure bis zur Vertreibung der Salzsäure abraucht, und in dem nach dem Aufnehmen mit verdünnter heifser Salpetersäure bleibenden Rückstand Zinn-, Antimonsäure, Erdalkali- und Bleisulfat berücksichtigt.

[2] Statt dieses Gemisches kann man auch Schwefelalkali nehmen. (Vergl. KNOEVENAGEL, Praktikum des anorganischen Chemikers, S. 312.)

Filtrat F_1. Das schwefelalkalische Filtrat, das Zinn und Antimon als Alkalisulfostannat und Alkalisulfoantimoniat enthält, wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch Zinn und Antimon als Sulfide ausfallen, die man nach den bekannten Methoden trennt; das Filtrat von Zinn- und Antimonsulfid wird auf Phosphorsäure geprüft[1] und ist dann wertlos.

Die Entfernung der Phosphorsäure und Arsensäure.

Ist in dem salpetersauren Filtrat F_1 Phosphorsäure oder Arsensäure enthalten, so fallen beim Übersättigen mit Ammoniak die Phosphate, resp. die Arseniate der Schwermetalle und Erdalkalien aus und erschweren dadurch den weiteren Analysengang. Das Filtrat F_1 mufs also zunächst auf die Gegenwart dieser beiden Säuren geprüft, und falls sie zugegen sind, von ihnen befreit werden.

Durch das Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure gingen alle Phosphorverbindungen in Phosphorsäure, und alle Arsenverbindungen in Arsensäure über; wenn auch die ursprüngliche Substanz Verbindungen des Phosphors enthielt, so kann das Filtrat F_1 trotzdem frei von Phosphorsäure sein, denn falls Zinn zugegen, ist im Rückstand N_1 Stanniphosphat enthalten.[1] War die ursprüngliche Substanz arsenhaltig, so findet sich stets alles Arsen als Arsensäure im Filtrat F_1. Man prüft deshalb am besten die ursprüngliche Substanz vermittelst einer der bekannten Arsenvorproben auf Arsen; man kann aber auch durch vorsichtige Anwendung der Molybdatreaktion Phosphorsäure und Arsensäure im Filtrat F_1 nebeneinander nachweisen. Man gibt vom Filtrat F_1 eine kleine Menge tropfenweise zu einer mit konzentrierter Salpetersäure übersättigten Ammonmolybdatlösung und läfst die Mischung einige Minuten bei Zimmertemperatur stehen; zeigt sich kein gelber, kristallinischer Niederschlag, so ist Phosphorsäure abwesend. Die klar gebliebene oder die vom Ammoniummolybdänphosphat abgegossene Lösung erwärmt man sodann gelinde und beobachtet, ob nach einigen Minuten ein gelber, kristallinischer Niederschlag von Ammoniummolybdänarseniat entsteht, der die Gegenwart von Arsen anzeigt.

Ist im Filtrat F_1 weder Phosphorsäure noch Arsensäure anwesend, so erwärmt man die Flüssigkeit zunächst zur Fällung etwa

[1] Vergl. Anm. 1 auf S. 71.

vorhandenen Silbers mit einem Überschufs verdünnter Salzsäure,[1] wäscht das Chlorsilber mit verdünnter, heifser Salpetersäure aus und geht mit dem Filtrat vom Chlorsilber, F_2, direkt zur Abscheidung der Hauptgruppe N_3, durch Ammoniak und Hydroxylaminchlorid über (vergl. S. 76).

Liefs sich im Filtrat F_1 nur Phosphorsäure nachweisen, so erwärmt man das salpetersaure Filtrat auf dem Wasserbade mit Zinngranalien, bis sich in einer abgegossenen Probe der Flüssigkeit mit Ammonmolybdat keine Phosphorsäure mehr nachweisen läfst. Das so erhaltene phosphorsäurefreie Filtrat erwärmt man zur Fällung des Silbers mit verdünnter Salzsäure und behandelt das Filtrat F_2 vom Chlorsilber ebenfalls direkt mit Ammoniak und Hydroxylaminchlorid nach S. 76.

Zur Entfernung der Arsensäure stehen zwei Methoden zu Gebote. Einmal kann man die Arsensäure in Arsentrichlorid überführen und dieses aus der Lösung abdestillieren; dann kann man die Arsensäure dadurch unschädlich machen, dafs man sie zu arseniger Säure reduziert. In beiden Fällen wird das salpetersaure, phosphorsäurefreie Filtrat F_1 zunächst zur Trockene gedampft.

A. Abdestillieren des Arsens als Arsentrichlorid.

Friedheim und Michaelis[2] modifizierten das von E. Fischer angegebene Verfahren[3] zur Abdestillierung des Arsens in der Weise, dafs sie zur Reduktion der Arsensäuse nicht Ferrosalz, sondern Methylalkohol verwenden; Friedheim und Michaelis vermuten, dafs hierbei das Arsen nicht als Trichlorid, sondern in Form von Arsenigsäure-Methylester überdestilliert.

Den durch Eindampfen des phosphorsäurefreien Filtrats F_1 erhaltenen Rückstand spült man mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure in einen Fraktionierkolben von ungefähr 250 ccm Inhalt, gibt 50 ccm Methylalkohol hinzu, beschickt die Vorlage (Fraktionierkolben von ungefähr $^3/_4$ Liter Inhalt) mit kon-

---

[1] Man mufs mit einem Überschufs von Salzsäure erwärmen, weil sich beträchtliche Mengen von Chlorsilber in Merkurinitratlösung auflösen und erst beim Kochen mit einem Überschufs von Salzsäure wieder ausfallen. (*Liebigs Ann.* 81 (1852), 128.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28 (1895), 1414; vergl. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, 1. Bd., S. 128.

[3] *Ann. Chem. Pharm.* 208 (1881), 182.

zentrierter Salpetersäure und verschliefst den Destillationskolben mit einem einfach durchbohrten Stopfen, der zum Einleiten von Salzsäuregas ein bis nahezu auf den Boden reichendes Glasrohr trägt. Sodann sättigt man den Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, durch Einleiten eines kräftigen Stromes von Salzsäuregas und destilliert, unter stetem Einleiten eines langsamen Salzsäuregasstromes, bis auf 5—10 ccm ab.[1] Das Destillat wird auf dem Wasserbade ganz eingeengt und der Rückstand als Arsensäure identifiziert. Der im Destillationskolben verbleibende Rückstand wird mit Wasser herausgespült und direkt zur Fällung der Gruppe N_2 mit Ammoniak und Hydroxylaminchlorid behandelt (vgl. S. 76).

B. Reduktion der Arsensäure.

Die Arsensäure läfst sich durch Jodwasserstoff gemäfs der Gleichung:

$$H_3AsO_4 + 2HJ = H_3AsO_3 + H_2O + 2J$$

zu arseniger Säure reduzieren; der Prozefs verläuft aber umkehrbar und ist erst dann vollständig, wenn man das während der Reaktion auftretende Jod entfernt. Hierzu eignen sich vorzüglich die Salze des Hydrazins, die auf Jod auch in saurer Lösung nach folgender Gleichung einwirken:

$$4J + N_2H_4.2HCl = 2N + 4HJ + 2HCl$$ [2]

Der Prozefs verläuft dann in den folgenden zwei Phasen:

$$1.\quad 2H_3AsO_4 + 4HJ = 2H_3AsO_3 + 2H_2O + 4J.$$
$$2.\quad 4J + N_2H_4.2HCl = 2N + 4HJ + 2HCl,$$

und ist ein Beispiel einer gekoppelten Reaktion.

Während durch Hydrazinsalze allein, in verdünnt mineralsaurer Lösung die Arsensäure nicht vollständig zu arseniger Säure reduziert werden kann,[3] genügt ein geringer Zusatz von Jodwasserstoffsäure,

[1] Die Destillation ist so lange fortzusetzen, bis man in einigen Tropfen des ablaufenden Destillats, nach dem Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure, keine Arsensäure mehr nachweisen kann.

[2] E. Ebler, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen, S. 33, Heidelberg 1905. Vergl. Curtius und Schulz, *Journ. prakt. Chem.* [2] **42**, 539 und R. Stollé, *Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 332.

[3] E. Knoevenagel und E. Ebler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3066. Vergl. N. Tarugi, *Gazz. chim. Ital.* [2] **33**, 171.

um diese Reduktion vermittelst Hydrazinsalzen in wenigen Minuten vollständig auszuführen.

Im Gange der Analyse mufs man zu dieser Reduktion Hydrazinchlorid verwenden, denn durch Anwendung des Sulfats würde man an dieser Stelle der Analyse die Sulfate von Baryum, Strontium, Calcium und Blei ausfällen.

Unter der Annahme, dafs die gesamte Analysensubstanz aus 1 g As_2O_5 bestände, wären zur vollständigen Reduktion der Arsensäure, gemäfs der Gleichung:

$$As_2O_5 + 4\,HJ = As_2O_3 + 2\,H_2O + 4\,J,$$

ca. $2^1/_2$ ccm 57 %iger (rauchender) Jodwasserstoffsäure notwendig; diese Menge wird bei 1 g Analysensubstanz auch stets genügen, denn die Jodwasserstoffsäure wird ja durch das Hydrazinsalz gemäfs Gleichung 2 auf S. 74 immer wieder regeneriert.

Die zur Reduktion notwendige Menge Hydrazinsalz läfst sich nicht in dieser Weise berechnen, weil im Analysengemisch auch noch andere Substanzen vorhanden sein können, auf die das Hydrazin reduzierend einwirkt (Kupfer- und Quecksilbersalze).

Man ermittelt die notwendige Hydrazinmenge deshalb am besten empirisch. Da die rauchende Jodwasserstoffsäure meistens durch freies Jod verunreinigt ist, erwärmt man sie zunächst unter allmählichem Zusatz von Hydrazinchloridlösung bis zur Entfärbung und benutzt sie erst dann zur Reduktion der Arsensäure; die dabei neuerdings durch das freiwerdende Jod auftretende Braunfärbung nimmt man durch nochmaligen Zusatz von Hydrazinchlorid in der Wärme fort und wiederholt diese Operation so lange, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen farblos bleibt. Für das Gelingen der Arsensäurereduktion ist es notwendig, dafs man bei Gegenwart von viel freier Salzsäure und bei grofser Verdünnung arbeitet, und die Lösung mindestens $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. (Auf 1 g Arsensäure ca. 250 ccm doppelt normale Salzsäure).

Sind in einer Analysensubstanz Metalle vorhanden, die säureunlösliche Jodide bilden (Kupfer, Quecksilber, Wismut u. a. m.), so scheiden sich diese bei der Reduktion der Arsensäure ab.

Welcher der beiden soeben beschriebenen Methoden zur Entfernung der Arsensäure der Vorzug zu geben ist, hängt ganz von den speziellen und jeweiligen Umständen und Anforderungen ab. Die unter A beschriebene „Destillationsmethode" ist die umständ-

lichere, hat aber den Vorteil, in allen Fällen sicher zum Ziele zu führen; sie ist namentlich dann zu empfehlen, wenn in der zu analysierenden Substanz auch borsaure Salze[1] zugegen sind, oder wenn man geringe Mengen von Arsen neben grofsen Mengen von Eisen zu berücksichtigen hat. In allen anderen Fällen ist die unter B beschriebene „Reduktionsmethode“ wegen ihrer Kürze und Bequemlichkeit vorzuziehen.[2] Der für die Destillationsmethode erforderliche Mehraufwand an Zeit wird dadurch etwas kompensiert, dafs man bei Anwendung dieser Methode im weiteren Verlauf der Analyse das Arsen nicht mehr zu berücksichtigen hat.

Trennung von Eisen, Blei, Wismut, Aluminium, Chrom, Quecksilber, Mangan, Zink, Kadmium, Kupfer, Nickel, Kobalt, Arsen, Magnesium, Baryum, Strontium, Calcium, Kalium und Natrium.

Die von Phosphorsäure, Arsensäure und Silber befreite, stark salzsaure Lösung[3] F_2, welche die oben aufgezählten Metalle enthält, versetzt man mit 10 ccm Hydroxylaminchloridlösung (1 : 5), übersättigt mit konzentriertem Ammoniak und erhitzt so lange auf dem Wasserbade, bis der Ammoniakgeruch fast vollständig verschwunden ist. Sodann filtriert man den erhaltenen Niederschlag N_3 ab und wäscht ihn mit heifsem Wasser gut aus.

Der Niederschlag N_3 (Weiterbehandlung auf S. 78) enthält das Aluminium als $Al(OH)_3$, das Eisen als $Fe(OH)_3$,[4] das Chrom als $Cr(OH)_3$,[5] das Quecksilber als metallisches Hg, das Wismut als $Bi(OH)_3$ und das Blei als $Pb(OH)_2$.

Im Filtrat F_3 (Weiterbehandlung auf S. 80) befinden sich Kupfer als farbloses, komplexes Kuproammoniumchlorid,[6] Nickel,

[1] Die Anwesenheit von Boraten stört den Analysengang in ebenderselben Weise, wie die Anwesenheit von Phosphaten; indem beim Übersättigen mit Ammoniak die schwer- oder zum Teil unlöslichen Borate der Schwermetalle und Erdalkalien ausfallen. Bei der Destillation mit Methylalkohol im trockenen Salzsäuregasstrom verflüchtigt sich auch die Borsäure als Borsäuremethylester.

[2] Vergl. Anm. 1 auf S. 74.

[3] Falls man die Arsensäure nach Methode B auf S. 74 mit Jodwasserstoffsäure und Hydrazinchlorid reduzierte, und wenn gleichzeitig Schwermetalle in der zu analysierenden Substanz zugegen sind, so ist die Lösung durch deren Jodide getrübt; man versetzt ohne Rücksicht auf diesen Niederschlag mit Ammoniak und Hydroxylaminchlorid. (Vergl. S. 75).

[4] Jannasch und Rühl, *Journ. prakt. Chem.* [2] 72 (1905), 1 u. f.

[5] Jannasch und Cohen, *Journ. prakt. Chem.* [2] 72 (1905), 14 u. f.

[6] E. Knoevenagel und E. Ebler, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3065 — E. Ebler, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 371 u. f.

Kobalt, Mangan, Kadmium, Zink und Magnesium als komplexe Ammoniakverbindungen, eventl. Arsen als Ammoniumarsenit, Baryum, Strontium, Calcium, Kalium und Natrium als Chloride und aufserdem das überschüssige Ammoniumchlorid, eventl. auch Ammoniumjodid, neben Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen.

Der Zusatz von Hydroxylaminchlorid ist vor allem notwendig zur vollständigen Fällung des Eisens[1] und zur Reduktion des Mangans. Denn sowohl aus Lösungen von Ferro-, als auch Ferrisalzen fällt durch Zusatz von Ammoniak und Hydroxylaminchlorid alles Eisen in Form eines hochroten, im Überschufs des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlages aus. Ohne den Zusatz des Hydroxylaminchlorids würde das Eisen aus Ferrosalzen nur unvollständig durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes ausfallen.

Aus Manganosalzlösungen fällt durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen zunächst nichts aus; aber bei Luftzutritt trübt sich die ammoniakalische Lösung, und nach kurzer Zeit scheiden sich durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs braune Flocken von Manganihydroxyd aus; beim Filtrieren einer ammoniakalischen Manganosalzlösung erfolgt wegen des vollkommenen Luftzutritts die Abscheidung des Manganihydroxyds noch rascher, wird aber andererseits nie vollständig. Aus diesen Gründen sind alle Trennungsmethoden, die auf der Löslichkeit des Manganohydroxyds in Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen beruhen, als ungenau zu verwerfen. Gibt man aber zu einer Manganosalzlösung einen Überschufs eines Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzes, so fällt nach dem Übersättigen mit Ammoniak auch beim stundenlangen Stehen an der Luft keine Spur Mangan aus, denn die Hydroxylamin- und Hydrazinsalze verhindern die Oxydation der Manganosalze durch den Luftsauerstoff.[1]

Falls man zur Zerstörung der Arsensäure die unter B auf S. 74 beschriebene „Reduktionsmethode" vermittelst Jodwasserstoffsäure und Hydrazinchlorid anwandte, wird in der ammoniakalischen Lösung die Reduktion des Quecksilbers zu Metall, und die Überführung des blauen Kupriammonkomplexes in den farblosen Kuproammonkomplex, durch das bei der Arsensäurereduktion im Überschufs zugesetzte Hydrazinchlorid bewirkt. Hydrazinsalze reagieren in ammoniakalischer Lösung mit Merkurisalzen nach der Gleichung:

---

[1] Vergl. Anm. 1 S. 65.

$$2\,HgCl_2 + 6\,NH_3 + N_2H_4.2\,HCl = 2\,Hg + 6\,NH_4Cl + 2\,N$$ [1]

und mit Kupriammoniumsalzen nach der Gleichung:

$$4\left(Cu\begin{matrix}\diagup NH_3-NH_3-Cl\\ \diagdown NH_3-NH_3-Cl\end{matrix}\right) + N_2H_4.2\,HCl = 2\,N + 6\,NH_4Cl +$$

$$2\,NH_3 + 2\left(\begin{matrix}Cu-NH_3-NH_3-Cl\\ |\\ Cu-NH_3-NH_3-Cl\end{matrix}\right).$$ [2]

Behandlung des Niederschlages N_3.

Der mit heifsem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag N_3 wird in konzentrierter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst,[3] sodann die Lösung mit konzentriertem Ammoniak übersättigt, der entstandene Niederschlag nach Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks abfiltriert und mit heifsem Wasser gut ausgewaschen. Der Niederschlag N_4 enthält das Eisen, Blei, Wismut, Aluminium und Chrom als Hydroxyde; im Filtrat F_4 befindet sich das Quecksilber als komplexes Merkuriammoniumnitrat.

Das Filtrat F_4 erwärmt man mit ca. 5 ccm Hydroxylaminchloridlösung (1 : 5), ungefähr $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade, wodurch das Quecksilber in metallischem Zustand abgeschieden wird. Man filtriert den fein verteilten Niederschlag nach dem Absitzen auf einem gehärteten oder doppelten Filter ab und weist in dem ausgewaschenen Niederschlag das Quecksilber durch die bekannten Reaktionen nach.

Der Niederschlag N_4 wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst und diese Lösung unter Erneuerung des verdampfenden Wassers mehrere Male auf dem Wasserbade bis zur völligen Vertreibung der freien Säure zur Trockene gedampft. Zuletzt wird der Rückstand mit heifsem Wasser aufgenommen, abfiltriert und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand N_5 enthält das Wismut als in Wasser unlösliches Oxychlorid,

$$Bi\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown Cl\end{matrix};$$

---

[1] E. Ebler, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 380.

[2] Vergl. S. 76, Anm. 6.

[3] Es ist wesentlich, dafs man den Niederschlag N_3 in einem Überschufs von heifser Salpetersäure auflöst, damit sich das im Niederschlag befindende Quecksilber zu Merkurinitrat auflöst,

im Filtrat F_5 sind die Chloride von Blei, Eisen, Aluminium und Chrom. Das soeben beschriebene Eindampfen der Chloridlösung hat zur Vermeidung von Überhitzung auf dem Wasserbade zu geschehen, weil die anderen Metalle, zumal das Eisen, Neigung zeigen, in unlösliche basische Chloride überzugehen. Das Auswaschen des Wismutniederschlages mufs mit heifsem Wasser erfolgen, um etwa vorhandenes Chlorblei zu lösen; ferner ist das Auswaschen so lange fortzusetzen, bis das abtropfende Waschwasser mit Schwefelammonium keine Trübung mehr gibt.

Zu dem Filtrat F_6 gibt man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure, wodurch das Blei als Bleisulfat abgeschieden wird. (N_6). Nach kurzem Stehen filtriert man den Niederschlag ab und weist darin das Blei durch die bekannten Reaktionen nach.

Das schwefelsaure Filtrat F_6 vom Bleisulfat giefst man in ein Gemenge von 20 ccm ca. 20%iger Natronlauge[1] und 20 ccm 3—4%igen Wasserstoffsuperoxyds und erwärmt die Flüssigkeit ungefähr $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbad. Das Eisen fällt als Ferrihydroxyd aus (N_7); das Aluminium geht als Natriumaluminat, $Al(ONa)_3$, und das Chrom unter dem oxydierenden Einflufs des Wasserstoffsuperoxyds als Natriumchromat, Na_2CrO_4, in Lösung (F_7):

$$2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = 6NaCl + 8H_2O + 2Na_2CrO_4.$$

An Stelle des sich beim längeren Aufbewahren leicht zersetzenden und dadurch unbrauchbar werdenden Wasserstoffsuperoxyds kann man zweckmäfsig die jetzt im Handel in genügend reinem Zustande erhältlichen Perkarbonate[2] anwenden, die vor dem Wasserstoffsuperoxyd auch den Vorzug gröfserer Billigkeit haben. Kaliumperkarbonat setzt sich mit verdünnter Kalilauge, schon bei —2°, nach folgender Gleichung in Kaliumkarbonat und Wasserstoffsuperoxyd um:

$$\begin{matrix} C\begin{cases}OK\\O\\O\end{cases} & & HOK & & OH & C\begin{cases}OK^{3}\\O\\OK\end{cases}\\ | & + & & = & | & \\ C\begin{cases}O\\O\\OK\end{cases} & & HOK & & OH & C\begin{cases}OK\\O\\OK\end{cases}\end{matrix}.$$

[1] Hat man zur Fällung des Bleisulfats einen unnötig grofsen Überschufs von Schwefelsäure angewandt, so mufs man auch hier eine entsprechend gröfsere Menge Natronlauge anwenden. Unter allen Umständen mufs das Filtrat F_7 stark alkalisch sein.

[2] E. I. Constam u. A. v. Hansen, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 3 (1896), 137. 445.

[3] E. P. Treadwell, *Chem. Ztg.* 25 (1901), 1008.

Danach würde 1 g Wasserstoffsuperoxyd ungefähr 6 g Kaliumperkarbonat entsprechen. Mit Rücksicht darauf, dafs sich ein Teil des in alkalischer Lösung entstehenden Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff zersetzt und das Kaliumperkarbonat wohl nie frei von Kaliumkarbonat und Kaliumbikarbonat ist, wendet man zweckmäfsig 7—10 g Kaliumperkarbonat an; (berechnet für 1 g Analysensubstanz unter der Annahme, dafs diese aus reinem Chrom bestünde). Die Hälfte des Kaliumperkarbonats löst man zweckmäfsig in 40 ccm gekühlter, 10 $^0/_0$ iger Natronlauge auf, nimmt die Fällung vor und gibt den Rest des Perkarbonats in ca. 10 ccm kaltem Wasser gelöst zu und erwärmt ca. $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad.

Das Eisenhydroxyd, N_7, wird abfiltriert, mit heifsem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Waschwassers ausgewaschen und in dem Niederschlag das Eisen durch die bekannten Reaktionen identifiziert.

Ist das Filtrat vom Eisen (F_7) gelb gefärbt, so sind gröfsere Mengen von Chrom vorhanden. Man kocht das Filtrat F_7 so lange mit Ammoniumchlorid, bis der Geruch nach Ammoniak, auch bei neuerlichem Zusatz von Chlorammonium, nicht mehr auftritt. Dadurch fällt das Aluminium als Aluminiumhydroxyd aus (N_8) und wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Herstellung von Thenards Blau als Aluminium identifiziert.

Das Filtrat von Aluminiumhydroxyd, F_8, welches jetzt nur noch das Chrom als Natriumchromat enthält, wird mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure angesäuert, und diese Lösung mit Hydroxylamin chlorid gekocht. Unter stürmischer Gasentwickelung wird hierdurch die Chromsäure zu Chromisalz reduziert. Nach erfolgter Reduktion hat die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen; dann wird aus ihr das Chrom durch Ammoniak in der Siedehitze gefällt.

Behandlung des Filtrats F_3.

Trennung von Kupfer, Mangan, Zink, Kadmium, Nickel, Kobalt, Arsen,[1] Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium (vergl. S. 76).

Das Filtrat F_3 enthält das Kupfer als farbloses, komplexes Kuproammonsalz;[2] sollte das Filtrat durch den Einflufs des Luft-

[1] Vergl. S. 76. [2] Vergl. S. 78.

sauerstoffs bläulich geworden sein, so genügt gelindes Erwärmen mit einigen Tropfen Hydroxylamin- oder Hydrazinchloridlösung, um die blaue Färbung wieder zu entfernen. Säuert man die farblose, ammoniakalische Lösung an, so entsteht Kuprosalz, und aus dessen Lösung kann man mit Jodammonium oder Rhodanammonium direkt das Kupfer quantitativ als Jodür, resp. Rhodanür ausfällen; man hat dabei nicht nötig, noch ein Reduktionsmittel, z. B. schwefelige Säure, zuzugeben. Hat man die Arsensäure nach der auf S. 74 beschriebenen Methode B vermittelst Jodwasserstoffsäure und Hydrazinchlorid reduziert, so befindet sich schon Jodammonium im Filtrat F_8 und man hat zur Ausfällung des Kupfers das Filtrat F_8 nur mit verdünnter Salzsäure anzusäuern, worauf sofort alles Kupfer als meist etwas rosa gefärbtes Kuprojodid ausfällt. Hat man das Arsen nach der auf S. 73 beschriebenen Methode A abdestilliert, so muſs man nach dem Ansäuern des Filtrats F_8 mit verdünnter Salzsäure zur Fällung des Kupfers einen Überschuſs von Jodammonium oder Rhodanammonium zugeben. Die Fällung von Kuprojodid, resp. Kuprorhodanid erwärmt man so lange auf dem Wasserbade, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat; nach dem Erkalten wird abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Im ausgewaschenen Niederschlag, N_9, weist man nach dem Lösen in konzentrierter Salpetersäure durch die bekannten Reaktionen das Kupfer nach.

Ist das Filtrat vom Kupfer, F_9, durch freies Jod etwas gelblich gefärbt, so genügt gelindes Erwärmen mit etwas Hydrazinchloridlösung, um das freigewordene Jod zu reduzieren. Sodann macht man die salzsaure Lösung mit konzentriertem Ammoniak ammoniakalisch, wobei kein Niederschlag entstehen soll, versetzt die siedende Lösung mit einem geringen Überschuſs von heiſsem Schwefelammonium und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis sich der Niederschlag in filtrierbarem Zustande abgesetzt hat.[1]

Der Niederschlag N_{10} enthält die Sulfide von Mangan, Kadmium, Nickel, Kobalt und Zink; im Filtrat F_{10} befinden sich Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium als Chloride; hat man die Arsensäure nach der auf S. 74 beschriebenen Methode B zu arseniger Säure reduziert, so ist im Filtrat F_{10} auch Arsen als Ammoniumsulfarsenit, $As(SNH_4)_3$[2] zu berücksichtigen.

---

[1] Falls kein Kupfer in der Analysensubstanz vorhanden ist, versetzt man direkt das ammoniakalische Filtrat F_8 (S. 76) mit Schwefelammonium.

[2] Falls das Schwefelammonium Polysulfide enthält als Ammoniumsulfarseniat, $AsS(SNH_4)_3$.

Der ausgewaschene Niederschlag N_{10} wird in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure, evtl. unter nachträglichem Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure gelöst. Der Überschufs an zugesetzter Salpetersäure wird auf dem Wasserbade möglichst weggedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und diese Lösung in ein Gemenge von 20 ccm 20 % iger Natronlauge und 20 ccm 3—4 % igen Wasserstoffsuperoxyds eingetropft. Die Fällung wird sodann ungefähr $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen.

Mit noch mehr Vorteil als bei der auf S. 79 beschriebenen Fällung des Niederschlages N_7 läfst sich auch hier an Stelle des Wasserstoffsuperoxyds das Kaliumperkarbonat verwenden. Man löst zu dem Zweck ca. 6 g Kaliumperkarbonat in 40 ccm 10 % iger, abgekühlter Natronlauge und läfst in diese Mischung die von überschüssiger Säure möglichst befreite Lösung des Niederschlages N_{10} einfliefsen.

Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd fällen aus Nickelosalzen apfelgrünes Nickelohydroxyd, das sich erst bei längerer Einwirkung konzentrierteren Wasserstoffsuperoxyds unter geringer Bildung von Nickelihydroxyd bräunlich färbt. Natronlauge und Perkarbonat (und auch Persulfat) fällen dagegen aus Nickelosalzen direkt braunschwarzes Nickelihydroxyd, das sich vor dem Nickelohydroxyd durch seine bessere Filtrier- und Auswaschbarkeit auszeichnet.

Der Niederschlag N_{11} enthält das Mangan als Mangansuperoxydhydrat,

$$Mn\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases},$$

das Kobalt als Kobaltihydroxyd,

$$Co\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases},$$

das Nickel als Nickelo- oder Nickelihydroxyd,

$$Ni\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \text{ oder } Ni\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

und das Kadmium als Kadmiumhydroxd,

$$Cd{<}^{OH}_{OH}.$$

Aus dem alkalischen Filtrat F_{11}, in welchem sich nur das Zink als Natriumzinkat,

$$Zn{<}^{ONa}_{ONa}$$

befindet, wird durch einige Tropfen Schwefelammonium das Zink in der Wärme als weifses Schwefelzink gefällt und durch Oxydbeschlag und durch Erzeugung von „Rinmanns Grün“ als solches identifiziert.

Der Niederschlag N_{11} wird unter Erwärmen in konzentrierter Salzsäure gelöst, das während der Lösung entstandene Chlor weggekocht und die stark saure Flüssigkeit in ein Gemenge von 20 ccm 3—4 $^0/_0$ igem Wasserstoffsuperoxyd und konzentriertem Ammoniak (soviel, dafs in der Flüssigkeit nach der Fällung noch ein starker Überschufs von Ammoniak vorhanden ist) eingegossen. Die Fällung N_{12} wird auf dem Wasserbade ungefähr $^1/_4$ Stunde lang bedeckt erwärmt, dann filtriert und mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschen. Der Niederschlag N_{12} enthält nur das Mangan als Superoxydhydrat und wird als solches durch die bekannten Reaktionen erkannt.

Im Filtrat vom Mangan, F_{12}, befinden sich Nickel, Kobalt und Kadmium als komplexe Ammoniakverbindungen. Zunächst wird der gröfste Teil des überschüssigen Ammoniaks verkocht, dann wird mit rauchender Salpetersäure angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft und der gröfste Teil der Ammonsalze durch gelindes Erwärmen (bis ca. 250°) auf freier Flamme zerstört.[1]

Es hinterbleiben neben wenig Ammonsalz die Oxyde von Nickel, Kobalt und Kadmium, welche man in Salzsäure unter Vermeidung jedes Säureüberschusses auflöst. Zu einem Teil dieser Lösung gibt man Natriumacetat und fällt dann das Kobalt vermittelst Kaliumnitrit als hexanitrokobaltiwasserstoffsaures Kalium.

Den Rest der Lösung versetzt man mit einem Überschufs von Cyankalium und gibt einige Tropfen Natronlauge zu. Dadurch entstehen die in alkalischer Lösung äufserst beständigen Alkalisalze der komplexen Kadmium-, Nickelo- und Kobaltocyanwasserstoffsäuren: $K_2Cd(CN)_4$, $K_2Ni(CN)_4$ und $K_4Co(CN)_6$. Von diesen drei Salzen ist durch Schwefelwasserstoff nur das Kadmiumsalz zersetzlich; gibt

[1] Vergl. Anm. 1 auf S. 85.

man also in gelinder Wärme Schwefelammonium zu, so fällt das Kadmium vollständig als Sulfid aus (N_{13}) und wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen durch Oxydbeschlag als Kadmium identifiziert.

Im Filtrat F_{13} vom Kadmium oxydiert man durch Kochen an der Luft das Kaliumkobaltocyanid zu Kaliumkobalticyanid und fällt dann in der üblichen Weise durch Brom und Natronlauge das Nickel als schwarzes Nickelihydroxyd aus: (N_{14}).

Wenn man das Filtrat F_{14} vom Nickel mit konzentrierter Schwefelsäure zur Trockene raucht, hinterbleibt das Kobalt als Kobaltsulfat, gemengt mit Alkalisulfat. Nach dem Aufnehmen des Abrauchrückstandes mit Wasser fällt man aus der Lösung das Kobalt mit Natronlauge aus und weist in dem Niederschlag das Kobalt durch die bekannten Reaktionen nach.

Für die meisten Anforderungen wird es jedoch genügen, die Lösung, wie beschrieben (S. 83), vor der Abscheidung des Kadmiums zu teilen und in einer besonderen Probe das Kobalt mit Kaliumnitrit abzuscheiden.

Behandlung des Filtrats F_{10}.

(Vergl. S. 81).

Hat man im Filtrat F_{10} kein Arsen zu berücksichtigen, so säuert man es mit konzentrierter Salzsäure an, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und verdampft die Lösung unter Zusatz von rauchender Salpetersäure zur Trockene. Den Rückstand glüht man bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammonsalze, nimmt das Glühprodukt mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure auf, filtriert von geringen Verunreinigungen ab und trennt im klaren Filtrat die Erdalkalien und Alkalien nach einer der bekannten Methoden.

Das Ammonium wird, wie üblich, in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz nachgewiesen.

Hat man dagegen im Filtrat F_{10} Arsen zu berücksichtigen,[1] so säuert man mit verdünnter Salzsäure an, kocht kurz auf und filtriert den aus Schwefel und Arsensulfid bestehenden Niederschlag N_{15} ab. Das salzsaure Filtrat F_{15} enthält die Chloride der Erdalkalien und Alkalien neben viel Ammonsalzen, Hydroxylamin-,

[1] Vergl. S. 76.

Hydrazinsalzen und Jodiden. Man verdampft das Filtrat bei Gegenwart von viel überschüssiger rauchender Salpetersäure[1] zur Trockene und verfährt mit dem Rückstand wie oben.

Der Niederschlag N_{15} wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Überführung in das charakteristische Ammoniummagnesiumarseniat (durch Fällung der Lösung mit Magnesiamixtur) als Arsensäure identifiziert.

[1] Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze lassen sich durch Abrauchen mit konzentrierter, noch besser mit rauchender Salpetersäure rasch und sauber verflüchtigen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1905.

Zur quantitativen Bestimmung des Ozons.

Von

F. P. Treadwell und E. Anneler.[1]

Von den zur Bestimmung des Ozons in Betracht kommenden Methoden seien die folgenden in chronologischer Reihenfolge genannt:

Im Jahre 1853 liefs M. Baumert[2] Ozonsauerstoffgas auf neutrale Jodkaliumlösung einwirken und tritrierte das ausgeschiedene Jod nach Bunsen mit verdünnter schwefeliger Säurelösung.

Im folgenden Jahre (1854) liefs M. Soret[3] ozonisierten Sauerstoff auf eine Lösung von arseniger Säure reagieren und titrierte den Überschufs der arsenigen Säure mit Calciumhypochloritlösung zurück.

1857 liefs M. Houzeu[4] ozonisierte Luft auf Jodkaliumlösung, die mit einem Überschufs titrierter Säure versetzt war, einwirken, und suchte die Ozonmenge einerseits durch den Verbrauch der Säure, andererseits aus der Menge des ausgeschiedenen Jods zu ermitteln. In demselben Jahre suchte M. P. Thénard[5] Ozon durch Einwirkenlassen desselben auf eine salzsaure arsenige Säurelösung und Zurücktitrierung des Überschusses der letzteren mit Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen.

Im Jahre 1879 wandte Schöne[6] wiederum eine neutrale und Henri Moissan[7] (1899) eine saure Jodkaliumlösung zur Bestimmung des Ozons an.

---

[1] Inaug.-Dissertation, Zürich 1905.

[2] *Pogg. Ann.* **89**, 38.

[3] *Compt. rend.* **38**, 445.

[4] *Compt. rend.* **45**, 873.

[5] *Compt. rend.* **75**, 174.

[6] *Ann. Chem. Pharm.* **196**, 239.

[7] *Chem. Centrbl.* **22**, 471.

Ein Jahr später (1900) bestimmte N. TECLU[1] das Ozon durch eine neutrale, 2 %ige Jodkaliumlösung, die er in mit zwei Glashähnen versehene und mit dem zu untersuchenden Gas beschickten Glaskugeln einprefste und das ausgeschiedene Jod nach Ansäuerung mit Essigsäure mit Natriumthiosulfatlösung titrierte.

Im gleichen Jahre (1900) machte O. BRUNK[2] darauf aufmerksam, dafs man verschiedene Resultate für Ozon erhält, je nachdem man es auf neutrale oder saure Jodkaliumlösung einwirken läfst. Im letzteren Fall erhält man 1½ mal so hohe Werte wie im ersten.

BRUNK hielt die unter Anwendung von saurer Jodkaliumlösung erhaltenen Resultate für die richtigen.

So stand die Sache im Jahre 1900. Jodkalium wurde allgemein als das geeignete Agens zur Bestimmung des Ozons angesehen, nur darüber gingen die Meinungen auseinander, ob man eine neutrale oder saure Lösung anwenden sollte.

Bis dahin waren alle Ozonbestimmungen an Hand von Gasgemischen von unbekanntem Ozongehalt ausgeführt worden und es ist daher nicht zu verwundern, dafs man im Unklaren blieb, welche Arbeitsweise die richtige sei.

Die Lösung des Problems brachten im folgenden Jahre (1901) A. LADENBURG und R. QUASIG[3] in der denkbar einfachsten Weise. Sie füllten eine Glaskugel mit reinem Sauerstoff und wogen sie; hierauf verdrängten sie den Sauerstoff durch ozonisierten Sauerstoff von derselben Temperatur und demselben Druck und bestimmten von neuem das Gewicht. Die Gewichtszunahme mit 3 multipliziert gab die Menge des Ozons an. Sie hatten also das Ozon auf einwandsfreiem, gravimetrischem Wege bestimmt und nun war es ein Leichtes, die verschiedenen Titriermethoden zur Bestimmung des Ozons auf ihre Richtigkeit zu prüfen. LADENBURG und QUASIG zeigten nun, dafs durch Einwirkung von Ozon auf verdünnte, neutrale Jodkaliumlösung stets eine dem Ozon äquivalente Jodmenge, bei der Einwirkung auf saure Jodkaliumlösung dagegen vielmehr, ja bis zu 1½ mal mehr Jod als dem vorhandenen Ozon entspricht, ausgeschieden wird.

Der Grund der zu hohen Jodausscheidung liegt in der gleichzeitigen Bildung von Wasserstoffperoxyd. Auf diesen Umstand

---

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **39**, 103.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1832.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1184.

hat LADENBUG bereits aufmerksam gemacht, ohne aber das gebildete Wasserstoffperoxyd nachgewiesen zu haben.

Uns[1] ist dies nun, wie wir weiter unten zeigen werden, in einfachster Weise gelungen.

Da nun bis jetzt die LADENBURG-QUASIGsche Methode von anderer Seite keine Bestätigung erfahren hat (wohl erklärt sie BRUNK[2] für richtig, ohne aber Beleganalysen mitzuteilen), so dürfte eine Mitteilung unseres umfangreichen Analysenmaterials von Interesse sein.

Wir verfuhren dabei im wesentlichen wie LADENBURG und QUASIG, d. h. wir bestimmten das Gewicht des Ozons durch Abwägen in Glaskugeln von bekanntem Inhalt. Zur Absorption des Ozons leiteten wir das Gas nicht, wie es LADENBURG und QUASIG taten, durch die neutrale Jodkaliumlösung, sondern preſsten letztere, nach dem Vorgange TECLUS in die Glaskugel und titrierten dann, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung.

Da eine genaue Beschreibung der Ausführung der Bestimmungen in TREADWELLS Lehrbuch, Bd. II, 3. Aufl., S. 494 enthalten ist, wird sie hier nicht wiederholt, sondern nur die erhaltenen Resultate angegeben:

I. Bestimmung des Ozons mit neutraler Jodkaliumlösung.

durch Einpressen der letzteren in die mit ozonisiertem Sauerstoff beschickten Kugel.

Die Analysenresultate sind folgende:

(S. Tabelle, S. 89.)

Wie man sieht, sind die erhaltenen Resultate recht genau. LADENBURG und QUASIG verfuhren, wie bereits erwähnt, etwas anders. Nach dem Wägen des Ozons vertrieben sie den Inhalt der Kugel, durch Hineinpressen von Wasser durch eine neutrale Jodkaliumlösung, die sich in zwei Waschflaschen befand. Bei dieser Versuchsordnung fällt die Zeitdauer sehr stark in Betracht. Die Geschwindigkeit, mit der das Gas ausgetrieben wird, muſs ziemlich genau reguliert werden. Zu rasch darf selbstverständlich der Gas-

---

[1] Vergl. E. ANNELER, Inaug.-Dissert., Zürich 1905.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 37 (1903), 894.

		$g\text{-}O_3$ in g	$\%\text{-}O_3$ in %	Differenz in %	Fehler in % vorh. Ozons	V_0 in ccm	Vol.-% O_3 in %	Zeit
1	Wägung:	0.0120	2 42	−0.05	−2.5	343.1	1.63	$1^1/_2$ Std.
	Titration:	0.0117	2.37				1.59	
2	Wägung:	0.0372	7.38	+0.13	+1.9	344.1	5.04	1 „
	Titration:	0.0379	7.51				5.13	
3	Wägung:	0.0315	6.26	+0.06	+0.9	344.7	4.26	$1^1/_2$ „
	Titration:	0.0318	6.32				4.30	
4	Wägung:	0.0330	6.54	+0.04	+0.6	345.3	4.46	$1^1/_2$ „
	Titration:	0.0332	6.58				4.48	
5	Wägung:	0.0175	3.54	+0.02	+0.3	343.4	2.38	$1^1/_2$ „
	Titration:	0.0176	3.56				2.39	
6*	Wägung:	0.0254	5.09	+0.29	+5.5	343.1	3.45	$1^1/_2$ „
	Titration:	0.0268	5.38				3.64	
7	Wägung:	0.0273	5.46	+0.02	+0.3	343.4	3.71	1 „
	Titration:	0.0274	5.48				3.72	
8	Wägung:	0.0470	9.19	+0.08	+0.9	346.7	6.32	$^3/_4$ „
	Titration:	0.0474	9.27				6.38	
9	Wägung:	0.0455	8.92	−0.04	+0.4	346.2	6.13	$^3/_4$ „
	Titration:	0.0457	8.96				6.16	
10	Wägung:	0.0091	1.80	+0.16	+8.7	350.9	1.21	$^3/_4$ „
	Titration:	0.0099	1.96				1.32	
11	Wägung:	0.0248	4.85	+0.07	+1.6	352.2	3.29	$^1/_2$ „
	Titration:	0.0252	4.92				3.34	

* Bei Analyse 6 liegt der Fehler wahrscheinlich an der gravimetrischen Bestimmung des Ozons.

strom nicht durch die Jodkaliumlösung geleitet werden, aber auch nicht zu langsam, weil das Ozon sich dann teilweise zersetzt, bevor es zur Einwirkung auf die Jodkaliumlösung gelangt. Auch nach dieser Methode führten wir eine Anzahl Versuche aus, deren Resultate in der folgenden Tabelle angegeben sind.

II. Bestimmung des Ozons nach Ladenburg und Quasig.

(Durchleiten des Gases durch KJ-Lösung.)

Bei allen diesen Versuchen wurde der Inhalt der beiden Waschflaschen gesondert titriert, und ebenso das in der Kugel befindliche Wasser.

		g-O_3 in g	%-O_3 in %	Differenz in %	Fehler in % vorh. O_3	V_0 in ccm	Zeit
12	Wägung:	0.0358	7.11	−0.45	+6.4	344.1	1³/₄ Std.
	Titration:	0.0335	6.66				
davon	im Wasser d. Kugel:	0.0002					
	in der 1. Flasche:	0.0333					
	in der 2. Flasche:	0.0000					
13	Wägung:	0.0356	6.99	−1.15	−16.8	347.9	3¹/₂ „
	Titration:	0.0296	5.84				
davon	im Wasser d. Kugel:	0.0003					
	in der 1. Flasche:	0.0293					
	in der 2. Flasche:	0.0000					
14	Wägung:	0.0274	5.41	−0.61	−11.3	348.4	2¹/₄ „
	Titration:	0.0243	4.80				
davon	im Wasser d. Kugel:	0.0001					
	in der 1. Flasche:	0.0242					
	in der 2. Flasche:	0.0000					
15	Wägung:	0.0346	6.81	0.00	0.00	347.4	33 Min.
	Titration:	0.0346	6.81				
davon	im Wasser d. Kugel:	0.0004					
	in der 1. Flasche:	0.0341					
	in der 2. Flasche:	0.0001					
16	Wägung:	0.0320	6.31	+0.08	+1.3	347.0	33 „
	Titration:	0.0324	6.39				
davon	im Wasser d. Kugel:	0.0004					
	in der 1. Flasche:	0.0319					
	in der 2. Flasche:	0.0001					
17	Wägung:	0.0451	8.81	−0.49	−5.8	347.4	32 „
	Titration:	0.0425	8.32				
davon	im Wasser d. Kugel:	0.0004					
	in der 1. Flasche:	0.0420					
	in der 2. Flasche:	0.0001					
18	Wägung:	0.0402	7.84	−0.17	−2.2	349.3	15 „
	Titration:	0.0393	7.67				
davon	im Wasser d. Kugel:	0.0004					
	in der 1. Flasche:	0.0388					
	in der 2. Flasche:	0.0001					

Bei den Versuchen 12, 13 und 14 wurde das Gas so langsam durch die Jodkaliumlösung geleitet, dafs alle gebildeten Nebel absorbiert wurden. Wir fanden aber stets zu wenig Ozon, weil es zum Teil zersetzt war, bevor es in die Jodkaliumlösung gelangte. Richtige Resultate erhält man, wie die Versuche 15, 16 und 17 beweisen, wenn man den ozonisierten Sauerstoff in viel rascherem Tempo (30—35 Minuten) durch die Jodkaliumlösung leitet. Es

gehen zwar dabei merkliche Mengen Jodpentoxydnebel aus der zweiten Waschflasche fort, doch bedingt ihr Verlust keinen merklichen Fehler.

Je höher der Ozongehalt des Gases ist, desto leichter zersetzt sich das Ozon. In diesen Fällen muſs man das Gas noch schneller durch die Jodkaliumlösung leiten, um erhebliche Fehler zu vermeiden. Vergl. Versuch 17 und 18.

Die Methode von Ladenburg und Quasig liefert gute Resultate, erfordert aber ziemlich viel Übung, namentlich bei ozonreichen Gasgemischen. Man verfährt sicherer und rascher durch Einpressen der Jodkaliumlösung in die mit ozonisiertem Sauerstoff gefüllten Kugel nach dem Vorgange Teclus.

Aus den obigen Belegzahlen geht ferner hervor, daſs Ozon von Wasser sehr spärlich aufgenommen wird, was auch Ladenburg und Quasig beobachteten.

III. Bestimmung des Ozons mit saurer Jodkaliumlösung.

Um uns von dem abnormen Verlauf der Absorption des Ozons durch Jodkalium in saurer Lösung zu überzeugen, führten wir auch die folgenden Versuche aus. Die Jodkaliumlösung wurde vor dem Einpressen in die Kugel schwach mit Schwefelsäure angesäuert und im übrigen wie sub I angegeben verfahren. Bei der Einwirkung von Ozon auf Jodwasserstoffsäure verläuft die Reaktion sehr energisch. Die Lösung färbt sich sofort dunkelbraun und es bilden sich dichte Nebel von Jodpentoxyd, die nach 20—30 Minuten verschwinden. Bei der Titration findet man, wie Brunk, Ladenburg und Quasig bereits beobachteten, viel zu hohe Resultate.

Wir fanden:

		g-O_3 in g	%-O_4 in %	Differenz in g-O_3 in g	Fehler in %-O_3 in %	V_0 in ccm	Zeit
19	Wägung:	0.0245	4.93	+0.0138	+56.32	341.8	1¼ Std.
	Titration:	0.0383	7.72				
20	Wägung:	0.0182	3.71	+0.0079	+43.40	339.0	2½ „
	Titration:	0.0261	5.32				
21	Wägung:	0.0314	6.23	+0.0108	+34.40	345.3	1¾ „
	Titration:	0.0422	8.37				
22	Wägung:	0.0329	6.46	+0.0141	+42.85	348.9	1 „
	Titration:	0.0470	9.22				

Der Grund der viel zu hohen Resultate liegt in der Bildung von Wasserstoffperoxyd, wie es LADENBURG und QUASIG vermuteten, ohne aber einen positiven Beweis dafür bringen zu können. Sie nehmen, da sie bei der Einwirkung von Ozon auf Jodwasserstoffsäure ca. 50 % mehr Jod fanden, als bei der Einwirkung auf neutrale Jodkaliumlösung, an, dafs sich folgende Reaktion abspiele:

$$4O_3 + 10HJ + H_2O = 5J_2 + H_2O_2 + 5H_2O + 3O_2.$$

Dafs sich wirklich Wasserstoffperoxyd bildet, haben wir nun nachgewiesen. Versetzt man eine neutrale Jodkaliumlösung mit wenig Wasserstoffperoxyd, säuert hierauf mit Schwefelsäure an und reduziert das ausgeschiedene Jod durch sorgfältigen Zusatz von Natriumthiosulfatlösung, so entsteht, nach Zusatz von Titansulfat zur farblosen Lösung, sofort eine deutliche Gelbfärbung; diese wird nach einiger Zeit durch die eintretende Nachbläuung verdeckt, tritt aber nach Entfärbung mit Natriumthiosulfat stets aufs neue hervor.

Leitet man Ozon in eine neutrale Jodkaliumlösung ein und säuert dann mit Schwefelsäure an, so bleibt die mittels Natriumthiosulfat entfärbte Lösung, nach Zusatz von Titansulfat, farblos. Leitet man dagegen Ozon in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung ein, so färbt sich die mittels Natriumthiosulfat entfärbte Lösung nach Zusatz von Titansulfat sofort intensiv gelb.

Damit ist der Beweis erbracht, dafs bei der Einwirkung von Ozon auf Jodwasserstoffsäure wirklich Wasserstoffperoxyd entsteht.

Bei der Einwirkung von Ozon auf HJ spielen sich gleichzeitig zwei Reaktionen ab. Einmal wirkt das Ozon nach der Gleichung:

$$O_3 + 2HJ = H_2O + J_2 + O_2,$$

dann aber das Sauerstoffmolekül im naszierenden Zustande in wechselndem, aber doch weitgehendem Mafse auf Jodwasserstoff ein unter Bildung von Wasserstoffperoxyd:

$$\begin{array}{l} O- \\ | \\ O- \end{array} + \begin{array}{l} HJ \\ \\ HJ \end{array} = \begin{array}{l} O-H \\ | \\ O-H \end{array} + J_2.$$

Bei der Einwirkung des naszierenden Sauerstoffes auf eine neutrale Jodkaliumlösung ist dagegen eine Reaktion nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} O- \\ | \\ O- \end{array} + \begin{array}{l} KJ \\ \\ KJ \end{array} = K_2O_2 + J_2$$

undenkbar, weil Jod und Kaliumperoxyd sich gegenseitig zersetzen,[1] die Gleichung also im umgekehrten Sinne verläuft.

IV. Verhalten des Ozons zu Bromkalium.

Wir führten Versuche sowohl mit saurer als mit neutraler Bromkaliumlösung aus. Wasserstoffperoxydbildung konnte in keinem dieser Fälle konstatiert werden. Auf eine mit Schwefelsäure angesäuerte, $^1/_5$ norm. Bromkaliumlösung wirkt Ozon, wie die unten mitgeteilten Beleganalysen beweisen, glatt nach der Gleichung:

$$O_3 + 2HBr = H_2O + O_2 + Br_2.$$

Dabei bilden sich sehr feine, kaum sichtbare Nebel, die aber nach kurzer Zeit verschwinden, während die Kugel sich mit braunen Bromdämpfen anfüllt. Zur Bestimmung des ausgeschiedenen Broms wurde die Flüssigkeit in überschüssige Jodkaliumlösung gegossen und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

Wir fanden so folgende Werte:

		g-O_3 in g	%-O_3 in %	Differenz	Fehler in % vorh. O_3	V_2 in ccm	Vol.-% O_3 in %	Zeit
23	Wägung:	0.0264	5.20	−0.04	−0.8	349.3	3.53	1 Std.
	Titration:	0.0262	5.16				3.50	
24	Wägung:	0.0400	7.94	−2.24	−28.2	343.4	5.48	1 „
	Titration:	0.0285	5.70				3.87	
25	Wägung:	0.0160	3.24	−0.47	−14.4	342.3	2.18	1 „
	Titration:	0.0137	2.77				1.87	
26	Wägung:	0.0317	6.24	−0.33	−5.4	348.1	4.25	$1^1/_4$ „
	Titration:	0.0300	5.91				4.02	
27	Wägung:	0.0267	5.21	−0.56	−10.9	352.5	3.53	$1^1/_4$ „
	Titration:	0.0238	4.65				3.15	
28	Wägung:	0.0262	5.16	−0.40	−8.0	348.9	3.50	1 „
	Titration:	0.0241	4.76				3.22	
29	Wägung:	0.0348	6.79	−0.42	−6.3	351.4	4.62	1 „
	Titration:	0.0326	6.37				4.33	

[1] Vergl. Schöne, *Ann. Chem. Pharm.* **195**, **244**.

Die durch Titration gefundenen Ozonmengen sind durchweg etwas niedriger, als die auf gravimetrischem Wege ermittelten, aber immerhin recht annähernd.

Sie sind wahrscheinlich deshalb zu niedrig, weil ein Teil des Ozons sich zersetzt, bevor es auf den Bromwasserstoff zur Einwirkung kommt.

Noch viel langsamer wirkt das Ozon auf neutrale Bromkaliumlösungen. Die Flüssigkeit bleibt anfangs farblos und wird schliefslich blafsgelb. Bromdämpfe sind nicht wahrnehmbar. Die Reaktion verläuft so langsam, dafs das Ozon etwa zur Hälfte zersetzt wird, bevor es auf das Bromkalium einwirkt, wie aus den folgenden zwei Bestimmungen ersichtlich ist:

		$g\text{-}O_3$ in g	$\%\text{-}O_3$ in %	Differenz	Fehler in % vorh. O_3	Nachbläuung in 24 Stunden	V_0 in ccm
30	Wägung: Titration:	0.0279 0.0167	5.56 3.35	−2.21	−40.2	0.0010 g O_3 = 0.20 %	344.7
31	Wägung: Titration:	0.0321 0.0150	6.29 2.97	−3.32	−53.3	0.0007 g O_3 = 0.14 %	349.7

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs Bromkalium weder in saurer, noch in neutraler Lösung das Jodkalium bei Ozonbestimmungen ersetzen kann.

V. Bestimmung des Ozons mit arseniger Säure nach Soret-Thénard.[1]

Da Ladenburg[2] beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoff durch eine Lösung von arseniger Säure schwankende und fast durchweg zu niedrige Werte für Ozon fand, so versuchten wir durch Einpressen der arsenigen Säurelösung in die das Ozon enthaltende Kugel bessere Resultate zu erhalten.

Ladenburg verwendete zur Absorption des Ozons eine $^1/_{20}$ nom. arsenige Säurelösung, weil diese von Sauerstoff nicht angegriffen wird.

Wir benützten sowohl $^1/_{10}$, wie $^1/_{20}$ norm. Lösungen, nachdem wir uns durch blinde Versuche überzeugt hatten, dafs weder die

[1] *Compt. rend.* 38 (1854), 445 und ebendas. 75 (1872), 174.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1903, 117.

eine noch die andere Lösung nach einstündigem Verweilen in der mit reinem Sauerstoff gefüllten Kugel eine Veränderung erlitten hatte.

Die zu unseren Versuchen dienende arsenige Säure wurde bereitet durch Auflösen von reinem As_2O_3 in Kalilauge, Neutralisation des Kaliüberschusses mit Schwefelsäure und Versetzen mit Natriumbikarbonat.[1] Der Titer wurde mittels einer genau eingestellten Jodlösung bestimmt. Zur Ausführung der Ozonbestimmung pressten wir ca. 25 ccm der arsenigen Säurelösung in die mit ozonisiertem Sauerstoff gefüllte Kugel und bestimmten das Gewicht, woraus durch Division mit dem spezifischen Gewicht (1.0193 bei 17.5° C) sich das Volum der eingepreſsten $^1/_{10}$ norm. arsenige Säurelösung ergab. Nachdem diese längere Zeit, unter häufigem Schwenken, in der Kugel gestanden hatte, wurde sie herausgelassen und der Überschuſs mittels frischgestellter Jodlösung gemessen.

Wir erhielten folgende Resultate:

(S. Tabelle, S. 96.)

Wie ersichtlich, sind die erhaltenen Resultate für Ozonsauerstoffgemische mit wenigstens 4 % Ozon ebenso genau, wie nach der Jodkaliummethode; vergl. die Analysen 36, 37, 38, 39, 40 und 41.

Bei Gasgemischen von niedrigem Ozongehalt sind sie zu hoch; vergl. die Analysen 43—48. Die beiden Analysen 47 und 48 wurden mittels $^1/_{20}$ norm. arseniger Säure ausgeführt.

Die Reaktion des Ozons auf arsenige Säure verläuft sehr langsam. Nach halbstündiger Einwirkung (vergl. Versuch 42) fehlten immer noch 1.34 % des wirklich vorhandenen Ozons; nach einstündiger Einwirkung ist aber das Ozon vollständig absorbiert.

Die As_2O_3-Methode ist viel umständlicher als die Jodkaliummethode und für ozonarme Gasgemische weniger genau.

Wir führten noch einige Ozonbestimmungen nach der Natriumbisulfitmethode[2] aus und fanden recht brauchbare, aber stets etwas zu hohe (ca. 0.2—0.38 %) Werte für Ozon. Wegen der leichten Veränderlichkeit des Titers der Bisulfitlösung ist diese Methode recht umständlich und daher nicht zu empfehlen.

---

[1] Treadwell, Lehrbuch, Bd. II, 3. Aufl., S. 477.

[2] E. Anneler, Inaug.-Dissert., Zürich 1905, S. 41.

		$g\text{-}O_3$ in g	$\%\text{-}O_3$ in %	Differenz	Fehler in % vorh. O_3	V_3 in ccm	Vol.-% O_3 in %	Zeit
36	Wägung:	0.0296	5.91	+0.14	+2.4	343.3	4.02	2 Std.
	Titration:	0.0303	6.05				4.12	
37	Wägung:	0.0378	7.40	0.00	0.0	344.2	5.05	1½ „
	Titration:	0.0378	7.40				5.05	
38	Wägung:	0.0412	7.98	−0.04	−0.5	351.9	5.46	1 „
	Titration:	0.0410	7.94				5.44	
39	Wägung:	0.0493	9.45	+0.06	+0.7	353.5	6.50	1 „
	Titration:	0.0496	9.51				6.55	
40	Wägung:	0.0268	5.28	−0.08	−1.5	352.3	3.55	1 „
	Titration:	0.0264	5.15				3.50	
41	Wägung:	0.0197	3.98	+0.12	+3.0	341.6	2.69	1 „
	Titration:	0.0203	4.10				2.77	
42	Wägung:	0.0500	9.75	−1.34	−14.2	346.9	6.72	½ „
	Titration:	0.0429	8.41				5.77	
43	Wägung:	0.0134	2.61	+0.22	+8.2	353.0	1.76	1¼ „
	Titration:	0.0143	2.83				1.90	
44	Wägung:	0.0114	2.27	−0.28	−12.3	348.9	1.52	1½ „
	Titration:	0.0100	1.99				1.34	
45	Wägung:	0.0089	1.78	+0.27	+15.7	348.8	1.19	1 „
	Titration:	0.0103	2.05				1.38	
46	Wägung:	0.0081	1.61	+0.30	+18.5	349.2	1.08	1 „
	Titration:	0.0096	1.91				1.28	
47	Wägung:	0.0090	1.77	+0.29	+16.7	354.3	1.19	1 „
	Titration:	0.0105	2.06				1.38	
48	Wägung:	0.0092	1.82	+0.27	+15.2	352.4	1.22	1¼ „
	Titration:	0.0106	2.09				1.40	

Für die praktische Bestimmung des Ozons in Fabriken würde man am besten wie folgt verfahren.[1] Man füllt eine der oben beschriebenen Glaskugeln von bekanntem Inhalt (ca. 300 bis 400 ccm) mit destilliertem Wasser, das man durch das zu untersuchende Gas verdrängt, prefst 10—20 ccm 5 % iger Jodkaliumlösung ein, läfst diese 20—30 Minuten auf das Gasgemisch einwirken und titriert hierauf das ausgeschiedene Jod mittels Natriumthiosulfat oder arsenige Säurelösung.

[1] TREADWELL, Lehrbuch, Bd. II, 3. Aufl., S. 497.

Ist das Volum der Kugel v ccm bei t^0 und B mm Barometerstand und n die Anzahl Kubikzentimeter der zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbrauchten $^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfatlösung, so berechnet sich der Gehalt des Gasgemisches in Gewichtsprozenten an Ozon nach der Formel:

$$\text{Gewichtsprozent Ozon} = \frac{168 \times n}{v_c + 0.56 \times n},$$

$$\text{wobei } v_0 = \frac{v \times (B - w) \times 273}{760 \times (273 + t)} \text{ ist.}$$

Zur Berechnung des Ozongehaltes nach Volumprozenten dient die Gleichung:

$$\text{Volumprozent Ozon} = \frac{112 \times n}{v_0}.$$

[1] Diese beiden Formeln geben abgerundete, für die Praxis aber hinlänglich genaue Werte für Ozon an.

Zürich, Chem. analyt. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums, Okt. 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1905.

Über pyridin- und chinolinhaltige Kupfersalze.

Von

P. Pfeiffer und V. Pimmer.

Obgleich schon mehrfach über Pyridinadditionen an Kupfersalze gearbeitet worden ist, so hat man bisher doch wenig Wert darauf gelegt, von einem und demselben Kupfersalze möglichst viele verschiedene Pyridinadditionen zu gewinnen. Und doch scheint uns für eine zukünftige Strukturlehre dieser Körper die Kenntnis zahlreicher Übergangsformen eine notwendige Voraussetzung zu sein. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich in erster Linie mit der Beschreibung der Darstellung einer Reihe von Pyridinadditionen an Kupfernitrat.

Von wasserfreien, hierher gehörigen Verbindungen konnten: $Cu(NO_3)_2.2Py$, $Cu(NO_3)_2.3Py$, $Cu(NO_3)_2.4Py$ und $Cu(NO_3)_2.6Py$ gewonnen werden, während über die Existenz der noch fehlenden Glieder mit 1 und 5 Mol. Pyridin noch keine Andeutungen vorliegen. Am leichtesten zugänglich ist das in violetten Blättchen kristallisierende Salz: $Cu(NO_3)_2.4Py$;[1] es entsteht direkt beim Verreiben des käuflichen Kupfernitrathydrates mit Pyridin; durch Umkristallisieren aus Alkohol wird es gereinigt. Erhitzt man diesen Körper auf 100°, so verliert er 2 Mol. Pyridin und es hinterbleibt ein lichtblaues Pulver der Formel $Cu(NO_3)_2.2Py$. Bringt man aber das Tetrapyridinsalz mit Pyridindämpfen oder flüssigem Pyridin zusammen, so werden noch 2 Mol. Pyridin aufgenommen unter Bildung des Hexapyridinsalzes $Cu(NO_3)_2.6Py$, welches, aus gewöhnlichem Pyridin umkristallisiert, in kleinen kobaltblauen Kristallen erscheint. Wird das Tetrapyridinsalz so lange erhitzt, bis ein Teil desselben

[1] Die Verbindung $Cu(NO_3)_2.4Py$ ist vor einiger Zeit von H. Grossmann beschrieben worden, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 1254. In der betreffenden Abhandlung dieses Autors ist darauf hingewiesen worden, daſs auch wir schon diesen Körper erhalten hatten.

in das Dipyridinsalz übergegangen ist, und kristallisiert man das entstandene Gemenge dann mehrmals aus absolutem Alkohol um, so bildet sich ein in kompakten Kristallen kristallisiertes azurblaues Salz, welches der Formel: $Cu(NO_3)_2.3Py$ entspricht. Ferner gelang es uns, ein Dihydrat des Dipyridinkörpers: $Cu(NO_3)_2.2Py.2H_2O$ und ein Trihydrat des Hexapyridinkörpers: $Cu(NO_3)_2.6Py.3H_2O$ zu synthetisieren. Ersteres Salz entsteht als hellblaues Pulver beim Liegen des Tetrapyridinkörpers an der Luft oder kristallisiert, in Form lichtblauer Tafeln, aus den Mutterlaugen, die von der Darstellung des Tripyridinsalzes herrühren; der Körper $Cu(NO_3)_2.6Py.3H_2O$ läfst sich aus einer konzentrierten wässerigen Lösung des Kupfernitrats durch Zufügen eines Überschusses von Pyridin gewinnen; er besitzteine etwas violettstichigere blaue Farbe als das wasserfreie Hexapyridinsalz.[1]

Von all diesen Körpern besitzt zunächst das Hexapyridinsalz $Cu(NO_3)_2.6Py$ ein gewisses Interesse, da dasselbe dem Wernerschen Grenztypus $(MePy_6)X_n$ entspricht. Derartige Verbindungen sind in der Pyridinreihe bisher in aufserordentlich geringer Zahl beschrieben worden, so dafs es immerhin von einigem Wert ist, deren Kenntnis zu vermehren. Bekannt sind nunmehr die folgenden, hierher gehörenden Körper: $MnBr_2.6Py$,[2] $CdBr_2.6Py$, $CdJ_2.6Py$, $CuBr_2.6Py$, $Cu(NO_3)_2.6Py$ und $TiCl_4.6Py$.

Nach der Koordinationslehre sollen sich bekanntlich Aminadditionen an Metallsalze und Metallsalzhydrate in ihrer Zusammensetzung und ihrer Konstitution entsprechen. Von Kupfernitrathydraten sind bisher $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ u. $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ beschrieben worden. Diesen Körpern würden also die Pyridinverbindungen: $Cu(NO_3)_2.3Py$ und $Cu(NO_3)_2.6Py$ an die Seite zu stellen sein, wobei besonders bemerkenswert ist, dafs bei beiden Reihen der relativ seltene Dreiertypus auftritt. Von Kupfernitratammoniakadditionen ist bisher nur $Cu(NO_3)_2.4NH_3$ dargestellt worden. Analog dieser Verbindung sind die Pyridinkörper $Cu(NO_3)_2.4Py$ und $Cu(NO_3)_2.2Py.2H_2O$ zusammengesetzt. Repräsentanten des dem letzteren Salze zugrunde liegenden Typus $Me(NO_3)_2.2Py.2H_2O$ scheinen, namentlich nach den Untersuchungen von H. Grossmann[3], sehr häufig bei zweiwertigen Metallen vorzukommen.

---

[1] D. Tombeck gibt an, *Ann. Chim. Phys.* [7] 22, 113, aus einer wässerigen Lösung von Kupfernitrat durch Pyridinzusatz das Salz $Cu(NO_3)_2.4Py.6H_2O$ isoliert zu haben; die angewandten Konzentrationsverhältnisse werden aber nicht angeführt. Beim Liegen an der Luft soll es in $Cu(NO_3)_2.2Py.4H_2O$ übergehen.

[2] H. Grossmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 564.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 1254.

Beschrieben sind nunmehr folgende Fälle: $Hg(NO_3)_2.2Py.2H_2O$, $Cd(NO_3)_2.2Py.2H_2O$, $Zn(NO_3)_2.2Py.2H_2O$, $Mn(NO_3)_2.2Py.2H_2O$, $Cu(NO_3)_2.2Py.2H_2O$. Es wäre von Interesse, zu untersuchen, ob hier eine isomorphe Reihe vorliegt.

Über die Konstitution der neu dargestellten Pyridinadditionen an Kupfernitrat läſst sich nichts mit Sicherheit aussagen, da die Verbindungen sämtlich in wässeriger Lösung unbeständig sind. Auf Grund der Koordinationslehre wird man wohl den Körpern $Cu(NO_3)_2.6Py$, $Cu(NO_3)_2.4Py$ und $Cu(NO_3)_2.2Py.2H_2O$ die Konstitutionsformeln: $[CuPy_6](NO_3)_2$, $[CuPy_4](NO_3)_2$ und $\left[Cu{}^{Py_2}_{(OH_2)_2}\right](NO_3)_2$ zuerteilen, nach denen beide (NO_3)-Reste Ionencharakter haben. Austritt von Pyridingruppen aus der Verbindung $[CuPy_4](NO_3)_2$ sollte mit Funktionswechsel der NO_3-Reste verbunden sein, gemäſs dem Schema:

$$[CuPy_4](NO_3)_2 \longrightarrow \left[Cu{}^{Py_3}_{NO_3}\right]NO_3 \longrightarrow \left[Cu{}^{Py_2}_{(NO_3)_2}\right].$$

Man könnte nun geneigt sein, die letzteren beiden Formeln den Verbindungen $Cu(NO_3)_2.3Py$ und $Cu(NO_3)_2.2Py$ zuzuschreiben; jedoch ist diese Formulierung so lange rein hypothetisch, als nicht diejenigen Ionisationsverhältnisse, welche in diesen Formeln zum Ausdruck kommen, für unsere Körper wirklich bewiesen sind. Es wäre z. B. ebenso gut denkbar, daſs wir in dem Di- und Tripyridinkörper komplexe Salze vor uns hätten, etwa gemäſs den Formeln:

$$[CuPy_6][Cu(NO_3)_4] = 2Cu(NO_3)_2.Py_3,$$
$$[CuPy_4][Cu(NO_3)_4] = 2Cu(NO_3)_2.Py_2,$$
$$[CuPy_6][Cu(NO_3)_3]_2 = 3Cu(NO_3)_2.Py_2,$$

Bekanntlich ist es bei den ammoniakalischen Platoverbindungen gelungen, Additionsprodukte der empirischen Formel $PtX_2.a_2$ in den beiden isomeren Formen $\left[Pt{}^{X_2}_{a_2}\right]$ und $[Pt\,a_4][PtX_4]$ zu fassen und gut zu charakterisieren.

Im Anschluſs an die Untersuchung der Kupfernitratpyridinadditionen wurde noch das Verhalten des Kupfernitrats gegen Chinolin studiert. Es konnte nur der tiefblau gefärbte Dichinolinkörper $Cu(NO_3)_2.2C_9H_7N$ isoliert werden.[1]

[1] Das von V. PIMMER in seiner Dissertation beschriebene Monochinolinkupferbromid und ein daraus erhaltener, sog. basischer Körper haben sich bei

Von den möglichen Additionsprodukten von Pyridin an Kupferbromid ist bisher nur das blaue Hexapyridinsalz $CuBr_2.6Py$ beschrieben worden. Seine Darstellung wurde wiederholt und konnten die vorliegenden Angaben bestätigt werden. Bemerkenswert ist, dafs die blaue Farbennuance dieses Bromids stark abweicht von der des oben beschriebenen, analog zusammengesetzten Nitrats $Cu(NO_3)_2.6Py$, obgleich beide Körper gemäfs der Koordinationslehre als Salze desselben positiven Radikals $[CuPy_6]$ erscheinen. Beim Erhitzen oder beim Stehen an der Luft verliert das Hexapyridinkupferbromid 4 Mol. Pyridin und geht so in das Dipyridinsalz $CuBr_2.2Py$ über, welches leicht in Form schöner grüner Nadeln erhalten werden kann.

Durch Behandeln des letzteren Körpers mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entstehen schwarze Prismen des Pyridiniumsalzes $[CuBr_4](HPy)_2$. Das in schwarzen Blättchen kristallisierende Chinoliniumsalz $[CuBr_4](HCh)_2 + 3H_2O$ liefs sich ebenfalls leicht gewinnen.

Diese Körper reihen sich in ihren Eigenschaften und ihrer Konstitution völlig an die bisher bekannt gewordenen schwarzen Kupferbromiddoppelsalze $[CuBr_4]Cs_2$ und $[CuBr_4]Li_2 + 6H_2O$ an. Sie sind alle aufzufassen als Salze des komplexen Ions $[CuBr_4]$, welches eine ähnliche Farbe besitzt wie wasserfreies Kupferbromid. Eine Sonderstellung nimmt das Ammonsalz $CuBr_4(NH_4)_2 + 2H_2O$[1] ein, welches smaragdgrün gefärbt ist, also die Farbe der Kupferhalogenidhydrate hat, bei dem man daher nach den Auseinandersetzungen Kurnakows[2] annehmen mufs, dafs die Wassermoleküle zum komplexen Radikal gehören.

Experimenteller Teil.

1. Tetrapyridinkupfernitrat, $Cu(NO_3)_2.4Py$.

Zur Darstellung dieses Salzes verreibt man Kupfernitratkristalle mit so viel Pyridin, dafs ein dicker, blauvioletter Brei entsteht; hierbei findet bedeutende Wärmeentwickelung statt, welche durch Abkühlen zweckmäfsig so gemäfsigt wird, dafs die Temperatur nicht

näherer Untersuchung als Kupro-Kuprisalze komplexer Zusammensetzung herausgestellt. P. Pfeiffer.

[1] De Koninck, *Zeitschr. angew. Chem.* 1888, 507.

[2] *Z. anorg. Chem.* **17**, 205.

über 40° steigt. Den erhaltenen Brei trocknet man über Chlorcalcium oder prefst ihn auf einer Tonplatte ab und kristallisiert ihn dann aus heifsem Alkohol um. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich in sehr guter Ausbeute blauviolette, anscheinend monokline Kristalle aus, die das Tetrapyridinsalz darstellen.

In Wasser und Alkohol ist das Tetrapyridinsalz gut mit tiefblauer Farbe löslich; die wässerige Lösung riecht stark nach Pyridin. An freier Luft geht die blauviolette Farbe des Salzes allmählich in hellblau über, indem zwei Pyridinmoleküle entweichen und durch zwei Wassermoleküle ersetzt werden. Erhitzt man das violette Salz, so entsteht der Dipyridinkörper. In einer Pyridinatmosphäre oder beim Verreiben mit Pyridin färben sich die Kristalle des Tetrapyridinsalzes tiefblau, indem zwei weitere Pyridinmoleküle aufgenommen werden.

Analyse.

Die Kupferbestimmungen sämtlicher zu beschreibenden Salze wurden auf nassem Wege ausgeführt, indem die wässerigen Lösungen der Salze so lange mit Kalilauge gekocht wurden, bis der Pyridingeruch verschwunden war. Die angegebenen Prozentzahlen für den Stickstoffgehalt beziehen sich auf den Gesamtstickstoff, der nach Dumas bestimmt wurde.

1. 0.1301 g Substanz gaben 0.0212 g CuO.
   0.4606 g „ „ 0.0727 g CuO.
   0.4654 g „ „ 0.0731 g CuO.
   0.7575 g „ „ 0.1200 g CuO.[1]
2. 0.1732 g „ „ 26.50 ccm N (714 mm, 19°).
3. 0.1943 g „ „ 0.0755 g H_2O und 0.3399 g CO_2.
   0.2177 g „ „ 0.0850 g H_2O und 0.3796 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:				
12.62	13.02	12.62	12.67	12.56 %	Cu
16.71				16.80 „	N
47.66			47.71	47.56 „	C
3.97			4.32	4.34 „	H

2. Dipyridinkupfernitrat, $Cu(NO_3)_2.2Py$.

Erhitzt man die violetten Kristalle des Tetrapyridinsalzes im Trockenschrank auf 100°, so wird die Farbe derselben hellblau;

[1] Diese Analyse stammt von einem durch Verreiben von Kupfernitrat mit Pyridin gebildeten, nicht umkristallisierten Rohprodukt.

nach etwa 2 Tagen ist die Umwandlung einer gröfseren Menge gewöhnlich vollendet. Wie die Gewichtsabnahme zeigt, tritt Verlust von zwei Pyridinmolekülen ein; die Kupferbestimmungen des restierenden hellblauen Pulvers stimmen im Einklang damit auf ein Dipyridinkupfernitrat. Dasselbe löst sich in Wasser zu einer hellblauen Flüssigkeit, die nur schwach nach Pyridin riecht. Gegen 155° schmilzt das Salz zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu blauen Prismen erstarrt.

Analyse.

0.5010 g Tetrapyridinsalz nahmen b. Erhitz. a. 100° ab um 0.1571 g
0.1985 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0.0631 g
0.0955 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0.0302 g

Berechnet für Abgabe von 2 Py:	Gefunden:		
31.37 %	31.36	31.79	31.62 %

0.3046 g Dipyridinsalz: 0.0697 g CuO.
0.2332 g „ 0.0524 g CuO.

Berechnet:	Gefunden:	
18.39 %	18.29	18.0 % Cu

3. Tripyridinkupfernitrat, $Cu(NO_3)_2.3Py$.

Die besten Ausbeuten an diesem Salz erhält man, wenn man zunächst das Tetrapyridinsalz durch Erhitzen zum Teil in das Dipyridinsalz verwandelt und dann das Gemenge beider Körper aus kochendem absolutem Alkohol kristallisiert. Es entstehen so azurblaue kompakte Kristalle, die zur Reinigung so häufig aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden müssen, bis die Mutterlauge rein blau erscheint. Zu demselben Körper gelangt man durch Behandeln des Di- und Tetrapyridinsalzgemenges mit Methylalkohol. Kocht man reines Tetrapyridinsalz etwa 1 Stunde lang in nicht zu konzentrierter Lösung mit absolutem Alkohol, so entsteht ein Gemenge der violetten Tetrapyridin- und der hellblauen Tripyridinsalzkristalle.

In Wasser löst sich das neue Salz mit blauer Farbe, deren Nuance sehr derjenigen einer Lösung des Tetrasalzes gleicht; die Lösung riecht stark nach Pyridin. Aus einer konzentrierten wässerigen Lösung des Trisalzes kristallisieren bald violette Kristalle

aus. Setzt man zur wässerigen Lösung des Salzes Pyridin hinzu, so wird die Farbe derselben tieferblau. In einer Pyridinatmosphäre oder beim Verreiben mit Pyridin werden die Kristalle des Tripyridinsalzes kobaltblau, indem sich unter Aufnahme von 3 Mol. Pyridin das Hexapyridinkupfernitrat bildet.

Analyse.

1. 0.4416 g Substanz gaben 0.0815 g CuO.
   0.6138 g „ „ 0.1160 g CuO.
   0.4005 g „ „ 0.0759 g CuO.
2. 0.1418 g „ „ 21.2 ccm N (720 mm, 19°).
   0.3196 g „ „ 47.0 ccm N (723 mm, 19°).
   0.1669 g „ „ 25.0 ccm N (714 mm, 18°).
3. 0.2392 g „ „ 0.3660 g CO_2 und 0.0816 g H_2O.
   0.2586 g „ „ 0.3968 g CO_2 und 0.0837 g H_2O.
   0.2331 g „ „ 0.3590 g CO_2 und 0.0781 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:			
14.96	14.76	15.10	15.14 %	Cu
16.50	16.57	16.35	16.50 „	N
42.39	41.73	41.85	42.00 „	C
3.53	3.82	3.62	3.74 „	H

Gewichtszunahme in einer Pyridinatmosphäre.

0.2826 g des Trisalzes nahmen innerhalb 4 Tagen in einer Pyridinatmosphäre zu bis zum konstanten Gewicht von 0.4358 g.

Gefundene Gewichtszunahme 54.2 %. Berechnet für Aufnahme von 3 Mol. Pyridin 55.8 %. Es sind also 2.91 Mol. Pyridin aufgenommen worden.

4. Hexapyridinkupfernitrat, $Cu(NO_3)_2 . 6 Py$.

Verreibt man Di-, Tri- oder Tetrapyridinkupfernitrat mit Pyridin, oder läſst man eines dieser drei Salze in einer Pyridinatmosphäre stehen, so bildet sich kobaltblaues Hexapyridinsalz. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus käuflichem, heiſsem Pyridin erhält man das Salz in Form kleiner, glänzender, kompakter, oft schief oktaedrischer kobaltblauer Kristalle. In absolutem Pyridin ist das Salz, auch in der Wärme, fast unlöslich, ebenso in kaltem, feuchtem Pyridin, dagegen löst es sich in heiſsem, wasserhaltigem Pyridin gut auf.

An der Luft zersetzen sich die Kristalle des Hexapyridinsalzes bald, indem sie unter Beibehaltung der Kristallform violett verwittern (Übergang in Tetrasalz), dagegen lassen sie sich in einer Pyridinatmosphäre unbegrenze Zeit lang unverändert aufbewahren. Beim Umkristallisieren aus Alkohol entsteht violettes Tetrasalz.

Analyse.

0.7646 g Substanz gaben 0.0895 g CuO.
1.3383 g „ „ 0.1572 g CuO.
0.1458 g „ „ 0.0172 g CuO.

Berechnet:	Gefunden:
9.61 %	9.35 9.38 9.44 % Cu

Gewichtsverlust beim Erhitzen.

1.5907 g Substanz nahmen beim Erhitzen, zunächst bis auf 50°, dann bis auf 100°, ab bis zum konstanten Gewicht von 0.7623 g.

0.7622 g Substanz einer anderen Probe nahmen beim Erhitzen ab um 0.3635 g. Der Gewichtsverlust beträgt im ersteren Falle 47.9 %, im zweiten Falle 47.7 %. Unter der Annahme, daſs sich das Dipyridinsalz bildet, berechnet sich 47.8 %.

5. Hydrat des Dipyridinkupfernitrats, $Cu(NO_3)_2.2Py.2H_2O$.

Läſst man das violette Tetrapyridinkupfernitrat an der Luft liegen, so färbt es sich allmählich, zunächst oberflächlich, dann durch die ganze Masse hindurch lichtblau. Die Messung der gleichzeitig eintretenden Gewichtsänderung ergab, daſs bei diesem Vorgang 2 Mol. Pyridin durch 2 Mol. Wasser ersetzt werden.

Das Gewicht von 0.5009 g Substanz nahm mit dem Fortschreiten der lichtblauen Färbung allmählich ab, bis nach etwa 20 Tagen das konstante Gewicht von 0.3798 g erreicht war. Das Gewicht von 0.9246 g Tetrasalz wurde, entsprechend der gröſseren Substanzmenge, erst in 33 Tagen konstant und betrug dann 0.7001 g. 0.5870 g Substanz nahmen ab bis zum Gewicht von 0.4448 g.

Im ersteren Falle haben wir eine Gewichtsabnahme von 24.17 %, im zweiten Falle von 24.28 %, im dritten von 24.2 %. Unter der Annahme des Ersatzes von 2 Mol. Pyridin durch 2 Mol. Wasser berechnet sich 24.23 %.

Die Kupfer- und Stickstoffbestimmungen des lichtblauen Pulvers ergaben folgendes Resultat:

0.2262 g Substanz gaben 0.0481 g CuO.
0.5022 g „ „ 67 ccm N (726 mm, 21°).
0.1514 g „ „ 20 ccm N (725 mm, 21°).

Berechnet:	Gefunden:		
16.65		17.00 %	Cu
14.70	14.80	14.63 „	N

Gut kristallisiert gewinnt man das Dihydrat folgendermaſsen: Man läſst die alkoholischen blauen Mutterlaugen, die von der Darstellung und der Umkristallisierung des Tripyridinsalzes herrühren, in offenen Schalen an der Luft langsam verdunsten. Nach einigen Tagen scheiden sich dann durchsichtige groſse, mehr oder weniger flache, blaue Tafeln ab, die häufig hexagone Umgrenzung zeigen; sie haben dieselbe Zusammensetzung wie das obige lichtblaue Pulver.

Analyse.

1. 1.0599 g Substanz gaben 0.2205 g CuO
   0.2404 g „ „ 0.0500 g CuO } (Substanzprobe aus äthylalkoholischer Lösung)
   0.2970 g „ „ 0.0606 g CuO
   0.5536 g „ „ 0.1153 g CuO (aus methylalk. Lsg.
2. 0.2535 g Substanz gaben 0.2927 g CO_2 und 0.0799 g H_2O (aus Äthylalkohol).
   0.3282 g Substanz gaben 0.3802 g CO_2 und 0.1114 g H_2O (aus Methylalkohol).
3. 0.1060 g Substanz gaben 14.0 ccm N (725 mm, 20°; (aus Äthylalkohol).

Berechnet:	Gefunden:				
	Substanzprobe aus Äthylalkohol			Substanzprobe aus Methylalkohol	
16.65	16.62	16.64	16.30	16.64 %	Cu
31.42		31.48		31.58 „	C
3.67		3.53		3.78 „	H
14.70		14.68		— „	N

6. Hydrat des Hexapyridinkupfernitrats, $Cu(NO_3)_2.6Py.3H_2O$.[1]

Dieses Salz stellt man aus einer wässerigen Lösung von Kupfernitrat durch Pyridinzusatz dar und zwar folgendermaſsen:

[1] Die Untersuchung dieses Körpers wurde in Gemeinschaft mit Herrn P. Koch durchgeführt. P. Pfeiffer.

11 g Kupfernitrat werden in 6 g Wasser gelöst und dann 25 ccm Pyridin hinzugegeben. Es bildet sich unter sehr starker Wärmeentwickelung eine tiefblaue Lösung, aus der sich beim Erkalten in reichlicher Menge kleine tiefblaue Kristalle absetzen, die etwas violettstichiger sind, als die des Hexapyridinkupfernitrats.

Sie müssen schnell zwischen Filtrierpapier getrocknet und dann in einem verschlossenen Glase aufbewahrt werden. An der Luft verwittern sie unter Pyridinabgabe bald, indem sie sich violett färben.

Analyse.

0.3222 g Substanz gaben 0.0345 g CuO.
0.6732 g „ „ 0.0736 g CuO.
0.1394 g „ „ 0.2610 g CO_2 und 0.0691 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
8.81	8.57 8.75 %	Cu
50.31	51.06 „	C
5.03	5.50 „	H

Gewichtsabnahme des Salzes beim Erhitzen.

1.3478 g des Salzes nahmen beim Erhitzen auf 100° ab um 0.696 g.

Die Abnahme beträgt also 51.56 %. Unter der Annahme, dafs 4 Mol. Pyridin und 3 Mol. Wasser weggehen, dafs also Dipyridinkupfernitrat als Rückstand bleibt, berechnet sich 51.75 %. Eine Kupferbestimmung des Rückstandes ergab folgendes Resultat:

0.2989 g Substanz gaben 0.0688 g CuO.

Gefunden: 18.42 % Cu. Ber. für $Cu(NO_3)_2.2Py$: 18.39 % Cu.

7. Dichinolinkupfernitrat, $Cu(NO_3)_2.2C_9H_7N$.

Dieses Salz bildet sich beim Verreiben von Kupfernitrat mit reinem Chinolin als fein kristallinisches, indigoblaues Pulver, welches man, um die letzten Spuren adhärierenden Chinolins zu vertreiben, zweckmäfsig bei 60° trocknet. Es zeigt dann die angegebene Zusammensetzung. Aus Alkohol, in welchem das Salz in der Kälte unlöslich, in der Wärme aber ein wenig löslich ist, läfst es sich umkristallisieren. Beim Erkalten der heifsen alkoholischen Lösung, die nur wenig gefärbt erscheint, setzen sich an den Wandungen der Kristallisierschale indigoblaue, durchsichtige Nädelchen ab,

welche dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie das kristallinische Pulver. Gegen 245—250° schmelzen die Kristalle; in Wasser sind sie unlöslich, beim Behandeln mit Ammoniakwasser tritt Lösung ein unter Abscheidung öliger Chinolintropfen.

Die Versuche, dem Dichinolinsalz durch Erhitzen die Hälfte seines Chinolingehaltes zu entziehen, um so einen Monochinolinkörper zu erhalten, mifslangen, indem basische Salze entstanden.

Analyse.

a) der Nädelchen:

0.0812 g Substanz gaben 0.0143 g CuO.
0.2127 g „ „ 24.0 ccm N (725 mm, 21°).

Berechnet:	Gefunden:
14.25	14.09 % Cu
12.56	12.51 „ N.

b) des kristallinischen Pulvers:

0.2360 g Substanz gaben 0.0420 g CuO.
0.4400 g „ „ 0.0794 g CuO.
0.3411 g „ „ 37.2 ccm N (725 mm, 18°).

Berechnet:	Gefunden:
14.25	14.23 14.43 % Cu
12.56	12.20 % N.

8. Dipyridinkupferbromid, $CuBr_2.2Py$.

In nicht ganz reinem Zustand erhält man diesen Körper, wenn man eine konzentrierte, wässerige Lösung von Kupferchlorid mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt und zu der rotvioletten Lösung darauf solange Pyridin hinzufügt, bis die Farbe nach tiefgrün umgeschlagen ist. Aus der Lösung scheiden sich dann bald grüne, zarte Nadeln ab, die einen dichten Kristallfilz bilden. Gemäfs den Analysenresultaten liegt in diesen günen Nadeln eine Verbindung der Formel: $CuBr_2.2Py$ vor, in der ein Teil des Broms durch Chlor ersetzt ist. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser konnte ein Produkt gewonnen werden, dessen Analysenzahlen sich bis auf 1 % den für die reine Verbindung berechneten anschlossen.

In völlig reinem Zustand entsteht der gewünschte Körper, wenn

man von einer Lösung von Kupferbromid[1] ausgeht und zu dieser Pyridin zusetzt. Es bildet sich dann eine indigoblaue Lösung, aus der sich sofort grüne Nädelchen ausscheiden, die abfiltriert werden; aus den Filtrat kristallisieren auf Ätherzusatz ebenfalls noch schöne grüne Nadeln aus.

Durch Kochen mit Wasser wird der Körper teilweise zersetzt; aus der filtrierten Lösung kristallisieren lange grüne Nadeln aus, die unverändertes Dipyridinkupferbromid darstellen.

Der Schmelzpunkt der Nadeln liegt bei etwa 145°; unter starker Zersetzung bildet sich eine braunschwarze Flüssigkeit.

Analyse.

0.6442 g	Substanz	gaben	0.1347 g CuO.
0.2800 g	„	„	0.0590 g CuO.
0.2209 g	„	„	0.2178 g AgBr.
0.2171 g	„	„	14.7 ccm N (715 mm, 20°).

Berechnet:	Gefunden:
16.67	16.73 16.86 % Cu
41.93	41.96 % Br
7.35	7.42 „ N.

9. **Hexapyridinkupferbromid, $CuBr_2 \cdot 6Py$.**[2]

Das grüne Dipyridinkupferbromid gibt beim Behandeln mit überschüssigem Pyridin eine blaue, kristallinische Masse. Durch Lösen in kochendem Pyridin und Erkaltenlassen der Lösung erhält man den blauen Körper kristallisiert. An freier Luft wird er unter Pyridinverlust schnell grün. Bemerkenswerterweise weichen das Hexapyridinkupferbromid und das Hexapyridinkupfernitrat in der Nuance ihrer blauen Farbe stark voneinander ab.

Analyse.

0.5920 g Substanz gaben bei 100° 0.266 g Pyridin ab. Hiernach beträgt der Gewichtsverlust 44.8 %. Unter der Annahme, daſs 4 Mol. Pyridin entweichen und der Rückstand aus Dipyridin-

[1] Hergestellt z. B. aus Kupferoxyd und Bromwasserstoffsäure; sollte das Kupferoxyd kupferhaltig sein, so muſs etwas Brom zugegeben werden, um das gebildete Kupferbromür in Kupferbromid zu verwandeln.

[2] Darstellung und Analyse dieses Körpers wurde von Herrn P. Koch ausgeführt. P. Pfeiffer.

kupferbromid besteht, berechnet sich 45.3 %. Eine Kupferbestimmung des grünen Rückstands gab folgendes auf $CuBr_2.2Py$ stimmende Resultat: 0.1675 g Substanz gaben 0.0344 g CuO. Gefunden: 16.43 % Cu; berechnet: 16.67 % Cu.

10. Tetrabromokuprisaures Pyridinium, $(CuBr_4)(HPy)_2$.

Löst man das Dipyridinkupferbromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf und läfst die tiefrote Lösung dann langsam erkalten, so kristallisieren prächtig glänzende, rotschwarze prismatische, vielleicht monokline Nadeln aus, die mit absolutem Äther gewaschen und dann im Exsikkator neben Natronkalk getrocknet werden; sie bleiben dabei glänzend und entsprechen in ihrer Zusammensetzung dann der oben angegebenen Formel.

In Wasser lösen sich die schwarzen Kristalle spielend mit schwach grüner Farbe, aufserdem lösen sie sich in Alkohol und Aceton.

Analyse.

1.	0.2842 g	Substanz	gaben	0.0425 g CuO.
	0.1989 g	„	„	0.0290 g CuO.
2.	0.4663 g	„	„	0.6404 g AgBr.
	0.2034 g	„	„	0.2820 g AgBr.
	0.2170 g	„	„	0.2980 g AgBr.
3.	0.3397 g	„	„	16.5 ccm N (715 mm, 20°).

Berechnet:	Gefunden:
11.70	11.97 11.66 % Cu
58.86	58.44 59.0 58.43 % Br
5.16	5.32 % N.

11. Tetrabromokuprisaures Chinolinium, $(CuBr_4)(H.C_9H_7N)_2 + 3H_2O$.

Zur Darstellung dieses Körpers gibt man zu festem Kupferbromid 2 Mol. Chinolin und einen Überschufs von konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Die heifs gewordene Masse erwärmt man dann so lange, bis eine klare dunkelfarbene Lösung entstanden ist und läfst sie darauf erkalten. Nach kurzer Zeit kristallisieren in reichlicher Ausbeute schwarze Blättchen aus, die das gewünschte Salz darstellen. Durch Umkristallisieren aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure werden sie gereinigt und dann zweckmäfsig auf

einer Tonplatte neben Natronkalk getrocknet. Lufttrocken kristallisieren sie mit 3 Mol. Wasser, welche im Exsikkator leicht abgegeben werden. In Wasser lösen sich die Kristalle spielend mit schwach grüner Farbe.

Analyse.

a) des lufttrockenen Salzes:

1. 0.3128 g Substanz gaben 0.0362 g CuO.
   0.3308 g „ „ 0.0375 g CuO.
2. 0.3826 g „ „ 0.4143 g AgBr.
   0.1858 g „ „ 0.2013 g AgBr.
   0.1590 g „ „ 0.1714 g AgBr.
3. 0.1817 g „ „ 7.4 ccm N (730 mm, 19°).

Berechnet:	Gefunden:
9.12	9.26 9.07 % Cu
45.87	46.07 46.10 „ Br
	45.83
4.01	4.57 % N.

b) der neben $CaCl_2$ getrockneten Substanz:

0.1560 g Substanz gaben 0.1819 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
49.72	49.61 % Br.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, Oktober 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1905.

Über die durch Fluor-, Chlor- und Bromion bewirkte anomale anodische Polarisation.

Von

ERICH MÜLLER und ALFRED SCHELLER.

Mit 4 Figuren im Text.

Bei dem eingehenderen Studium einer Reihe elektrolytischer Reduktions- und Oxydationsvorgänge hat es sich gezeigt, dafs für den Verlauf derselben die Natur der verwendeten Elektrode oft von ausschlaggebender Bedeutung ist. Mit der Theorie dieser Erscheinung haben sich in letzter Zeit eine grofse Zahl von Arbeiten befafst.

Nun hat der eine von uns[1] gelegentlich der elektrolytischen Oxydation der Jod- zur Überjodsäure gefunden, dafs dieser Vorgang an einer und derselben Anode — dem Platin — in seinem Umfang vergröfsert werden kann, wenn gewisse Ionen wie Cl', SO_4'', ClO_3' und NO_3', welche anscheinend mit der Reaktion gar nichts zu tun haben, gegenwärtig sind, so dafs also zu der in anderen Fällen beobachteten spezifischen Wirkung des Anodenmaterials hier noch eine solche aus der Lösung heraus sich gesellt.

Beim Durchmustern der Literatur begegnet man nun einer ganzen Reihe von elektrolytischen Prozessen — und zwar sind es bis jetzt nur anodische — bei denen sich Andeutungen für die gleiche Erscheinung finden.

So ist wohl als die erste hierhergehörige Beobachtung die von ELBS[2] festgestellte Erhöhung der Ausbeute an Überschwefelsäure bei der Elektrolyse der Schwefelsäure durch Salzsäure zu erwähnen,

---

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 509 und 10, 49.

[2] ELBS und SCHÖNHERR, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 2, 250.

die später von PETRENKO[1] bestätigt wurde. In demselben Sinne, die Ausbeute erhöhend, betätigt sich nach den Angaben von REGELSBERGER[2] das Chlorion bei der elektrolytischen Oxydation des Chromsulfats zu Chromsäure, und SOLLER[3] stellte fest, dafs dazu schon sehr kleine Menge dieses Ions befähigt sind.

Dafs das dem Chorion so nahe verwandte Fluorion diesem ganz ähnlich anodische Prozesse begünstigt, wurde später in umfangreicher Weise von F. SKIRROW[4] gezeigt, und nach ihm von E. MÜLLER[5] bei der elektrolytischen Perjodat- und Persulfatbildung ebenfalls beobachtet.

Es ist weiter hier zu nennen der Einflufs, den ein Zusatz von $NaClO_3$, Na_2SO_4, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ nach HOFER und MOEST[6] auf den Gang der Elektrolyse des Natriumacetats ausübt und ferner die Angabe von LIEBMANN[7], dafs durch einige Tropfen Salpetersäure zu einer wässerigen Lösung von Hydrochinon der Strom an Platinanoden geringe Mengen von Chinon erzeugt, während ohne einen solchen Zusatz sich nur Chinhydron bildet.

Eine ganze Reihe von anodischen Prozessen läfst sich schliefslich ausfindig machen, bei denen Chrom-, Mangan-[8] und Cerosalze[9] eine wesentliche, die Oxydation gelöster Stoffe beschleunigende Rolle spielen sollen.

Die Zahl der Stoffe, welche aus der Lösung heraus die Vorgänge an der Anode beeinflussen, ist hiernach grofs und diese in ihrer Art mannigfaltig. Eine Deutung ihres Einflusses ist wohl ab und zu für einen speziellen Fall zu geben unternommen worden, aber es fehlt bisher ein Versuch, ihre Wirkung auf eine, allen gemeinsame Ursache zurückzuführen. Ein solches Unternehmen mufs nun von vornherein damit rechnen, dafs dieser Einflufs sich nach zwei Richtungen geltend machen kann. Denn nach NERNST

[1] PETRENKO, *Chem. Centrbl.* 1905 I, 7.

[2] REGELSBERGER, *Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 1124.

[3] SOLLER, Inaug.-Dissert. Zürich, Verlag W. J. KNAPP, Halle 1905.

[4] J. SKIRROW, *Z. anorg. Chem.* 33, 25.

[5] E. MÜLLER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10, 759 u. 776.

[6] HOFER und MOEST, *Ann. Chem.* 323, 284 u. D.R.P. Nr. 138442.

[7] LIEBMANN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 2, 499.

[8] F. DARMSTAEDTER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 18 u. D.R.P. Nr. 109012. — W. LOEB, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 603. — BÖHRINGER u. SÖHNE, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 625 u. D.R.P. Nr. 117129.

[9] MEISTER LUCIUS u. BRÜNNING, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11, 278 u. D.R.P. Nr. 152063.

ist die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge: Reaktionsgeschwindigkeit $= \frac{\text{Treibende Kraft}}{\text{Reaktionswiderstand } (W)}$[1] und diese Beziehung hat auch für elektrochemische Vorgänge Gültigkeit, indem hier der Reaktionsgeschwindigkeit die Stromstärke i, der treibenden Kraft die Höhe des Potentials (P) gleichzusetzen ist, also $i = \frac{P}{W}$.

Ob nun in einem gegebenen Falle, wo wir beobachten, dafs die in Rede stehenden Stoffe einen Vorgang an der Elektrode beschleunigen, die treibende Kraft erhöht oder der Reaktionswiderstand vermindert wird, läfst sich leicht entscheiden.

Wenn man an unangreifbaren Elektroden durch einen indifferenten Elektrolyten — worunter man einen solchen versteht, in dem lediglich eine Wasserzersetzung in H_2 und O_2 stattfindet — den Strom schickt, so werden die Elektroden ein maximales Potential zeigen, welches von der Stromdichte abhängt. Dieses stellt gleichzeitig den oberen Grenzwert der treibenden Kraft dar, die sich für Reduktions- und Oxydationsprozesse ausnutzen läfst. Elektrolysiert man nun einen solchen indifferenten Elektrolyten bei einer stets konstant gehaltenen Stromstärke, fügt zu demselben einen Stoff und beobachtet dabei ein Ansteigen des Potentials, so ist dieser Stoff imstande, die obere erreichbare Potentialgrenze hinauszuschieben und so uns eine gröfsere treibende Kraft an der Elektrode zur Verfügung zu stellen; bewirkt er ein Sinken des Potentials, so ist das Gegenteil der Fall. Sinkt bei Zusatz eines Stoffes das Potential nur bei Gegenwart eines Depolarisators, so ist zu schliefsen, dafs dieser Stoff den Widerstand derjenigen Reaktion vermindert, welcher der Depolarisator an der Elektrode unterliegt.

In dieser Weise wurde bereits von E. Müller[2] festgestellt, dafs bei der Elektrolyse der Jodsäure sowohl, als bei der von Schwefelsäure auf Zusatz von Fluorion das Potential einer Platinanode stark emporschnellte.

Zweck der vorliegenden Untersuchung war es nun zunächst, bei der Elektrolyse der Schwefelsäure zu prüfen, ob die anderen Halogene sich ebenfalls potentialsteigernd verhielten.

Ein mit geeigneter Zuleitung versehenes quadratisches Platinblech wurde zu dem Ende auf einer Seite mit Zaponlack isoliert und mit dieser an die eine innere Schmalseite eines parallelepipe-

[1] W. Nernst, Theor. Chemie, III. Aufl., S. 620.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10, 758. 776.

dischen Glastroges (7.8 cm hoch, 7.8 cm lang und 4.7 cm breit) angelegt. Es diente als Anode und wies an der Front eine Oberfläche von 3.5 qcm auf. Ihr gegenüber an der anderen Schmalseite des Troges befand sich die Kathode, ebenfalls ein (etwas gröfseres) Platinblech. An der Oberfläche der Anode lag nach Art der Luggin-Haberschen[1] Kapillare das kapillare Ende eines Glasrohres an, welches die Flüssigkeitsverbindung mit der Normalelektrode vermittelte.

Der Trog wurde mit 100 ccm Elektrolyt, n. H_2SO_4 beschickt, so dafs die Elektroden völlig untertauchten. Für gute Rührung war jeweils gesorgt. Die Temperatur ist bei den einzelnen Versuchen vermerkt. Während der Elektrolyse wurde stets auch nach Zusatz der zu untersuchenden Stoffe eine einmal gewählte Stromdichte durch Regulierung des äufseren Widerstandes genau konstant gehalten und von Zeit zu Zeit die Potentialdifferenz Anode-Dezinormalelektrode (Hg, HgCl $^1/_{10}$ n. KCl) nach Poggendorf mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Diese Differenz in Volt ist in sämtlichen Tabellen unter π verzeichnet, während unter T die Zeit in Minuten steht.

Versuch 1 läfst erkennen, dafs Chlorion genau wie Fluorion das Potential der Anode emportreibt und zwar von 1.747 auf 1.99 Volt innerhalb 7 Minuten.

Versuch Nr. 1.
Elektrolyt: n. H_2SO_4 100 ccm.
Anode: glattes Platin.
$D_A = 0.035$ Amp./qcm; $t = 18°$.

T	π
2	1.702
5	1.718
10	1.743
15	1.747
Zusatz von 1 ccm konz. HCl	
1	1.827
2	1.847
3	1.884
4	1.906
5	1.929
7	1.996
Zusatz von festem Ag_2SO_4	
1	1.852
10	1.881

Versuch Nr. 2.
Elektrolyt: Lösung von Kaliumbisulfat ca. 40 %ig.
Anode: glattes Platin.
$D_A = 0.005$ Amp./qcm.

T	π
4	1.864
7	1.884
12	1.903
19	1.922
25	1.941
Zusatz von 5 ccm 40 %iger HF	
27	2.210
30	2.251
44	2.268
245	2.268

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 208.

Zum Vergleich ist in Versuch 2 ein in ähnlicher Weise unter nachträglichem Zusatz von HF angestellter Versuch wiedergegeben.

Setzt man, wie dies in Versuch 1 geschah, nach erfolgtem Potentialanstieg einen Überschufs von festem Silbersulfat hinzu, so sinkt das Potential sofort beträchtlich ab. Jedoch wird der ursprüngliche Wert von 1.747 Volt nicht wieder erreicht. Selbst die kleine Menge Chlorion, welche bei Gegenwart von Ag˙ hier noch verbleiben konnte, genügte also, um sich im Potential kenntlich zu machen.

Dieses Resultat wird noch durch Versuch 3 bestätigt, wo das in reiner H_2SO_4 sich zeigende Potential von 1.759 Volt nach Zusatz von festem AgCl auf 1.826 Volt emporschnellt.

Versuch Nr. 3.

Elektrolyt: n. H_2SO_4 100 ccm.
Anode: glattes Platin.
D_A = 0.035 Amp./qcm; t = 18°.

T	π
16	1.759
Zusatz von festem AgCl	
4	1.826

Auch Br′ zeigt sich, wie aus Versuch 4 hervorgeht, von einem dem Chlorion gleichen, wenn auch nicht so starken Effekt, während dem Jodion keine potentialsteigernde, sondern eine herabdrückende, depolarisierende Wirkung zukommt. (Versuch 5.)

Versuch Nr. 4.

Elektrolyt: n. H_2SO_4 100 ccm.
Anode: glattes Platin.
D_A = 0.035 Amp./qcm; t = 18° C.

T	π
15	1.747
Zusatz von 2 ccm 10 %iger HBr	
5	1.855
20	1 879
30	1.897

Versuch Nr. 5.

Elektrolyt: n. H_2SO_4 100 ccm.
Anode: glattes Platin.
D_A = 0.035 Amp./qcm; t = 18° C.

T	π
15	1.750
Zusatz von 2 g KJ	
4	1.748
6	1.743
10	1.741
Zusatz von 1 g KJ	
12	1.738

Die soeben mitgeteilte polarisierende Wirkung der Halogenionen Cl′ und Br′ hat etwas Überraschendes. Da diese beiden Ionen selbst in der verwendeten Verdünnung so viel leichter

entladbar sind, als die Ionen der Schwefelsäure, so sollte man erwarten, daſs sie beim Zusatz, während der Elektrolyse der Schwefelsäure das Anodenpotential nicht herauf-, sondern herunterdrücken.

Es war deshalb von vornherein zu erwarten, daſs das Auftreten der oben mitgeteilten polarisierenden Wirkung an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft sei und diese Erwartung hat sich, wie die nächsten Versuche zeigen, bestätigt. Diese wurden in folgender Weise angestellt.

Galt es z. B., den Einfluſs der Konzentration des Cl'-Ions auf das Anodenpotential zu ermitteln, so wurde für eine gegebene Stromdichte zuerst das Potential in der reinen n. Salzsäure, darauf in reiner n. Schwefelsäure und sodann — immer bei derselben Stromdichte — die Potentiale in verschiedenen Gemischen aus n. Salzsäure und n. Schwefelsäure bestimmt. In analoger Weise wurde der Einfluſs der Konzentration von Br' und F' ermittelt.

Trägt man dann die gewonnenen Resultate in ein Koordinatensystem derart ein, daſs die Potentiale in Volt die Ordinaten, das Verhältnis der in 100 ccm des Elektrolyten enthaltenen ccm H_2SO_4 zu den ccm HCl resp. HBr und HF die Abszissen bildet, so erhält man bei verschiedener Stromdichte und konstanter Temperatur oder bei verschiedener Temperatur und konstanter Stromdichte eine Schar von Isodensen, welche den Einfluſs der Ionen auf das Potential in seiner Abhängigkeit von ihrer Konzentration, von der Temperatur und Stromdichte übersichtlich darstellen.

Die Gemische der beiden Säuren wurden in einem graduierten Glaszylinder so hergestellt, daſs das Gesamtvolumen stets 100 ccm betrug.

Überall da, wo Fluſssäure zur Verwendung kam, konnten natürlich keine Glasgefäſse benutzt werden. Der elektrolytische Trog wurde in solchem Falle aus Zelluloid in denselben Dimensionen angefertigt, wie der zu den anderen Versuchen dienende Glastrog. Der Bau eines solchen Gefäſses gelingt leicht in der Weise, daſs man fünf aus käufliche, durchsichtige Zelluloidplatten in geeigneter Gröſse geschnittene Täfelchen mit Essigäther an den Kanten verklebt und diesen durch schmale Zelluloidstreifen die nötige Versteifung gibt. Die anderen Apparatenteile, wie Rührer und Heber zur Normalelektrode wurden teils aus Hartgummi, teils aus Zelluloid angefertigt.

Durch die benutzten Schwefelsäure-Flufssäuregemische wurden diese Gefäfse nicht chemisch nachweisbar angegriffen.

Ein jeder Versuch dauerte 1 Stunde und während dieser wurden die Anodenpotentiale zuerst häufiger, später in gröfseren Zeitintervallen bestimmt. Dabei trat eine Erscheinung auf, die regelmäfsig an Platinanoden beobachtet wird, dafs nämlich das Potential mit der Zeit ansteigt.[1] Von einer Mitteilung dieser zeitlichen Änderung ist hier abgesehen worden, es finden sich vielmehr in den Tabellen nur diejenigen Potentialwerte verzeichnet, welche die Anode nach 30 resp. 60 Minuten zeigte, denn diese lassen sich am ehesten miteinander vergleichen, weil nach dieser Zeit einigermafsen Konstanz eingetreten ist. Diese Zahlen sind es auch, welche zur Konstruktion der Kurven benutzt wurden.

Die Gefahr, dafs die so gewählten Werte besonders bei den kleinen Salzsäurekonzentrationen nicht der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung entsprechen, indem Cl′ zu Cl_2 entladen wird, war so gut wie ausgeschlossen. Denn einmal ist der prozentische Stromanteil, der auf die Chlorentladung entfällt, minimal und weiter wird das Chlor bei der guten Rührung jederzeit schnell an die Kathode geführt und dort zu Chlorion regeneriert.

Tabelle I. (Versuch Nr. 6—46.) Hierzu Fig. 1.

Temperatur 16° C.

Elektrolyt		Anodische Stromdichte; Amp./qcm			
n. HCl	n. H_2SO_4	0.057	0.028	0.014	0.0014
ccm	ccm	π	π	π	π
100	0	1.782	1.167	1.111	1.008
80	20	1.885	1.739	1.100	1.008
65	35	1.897	1.159 1.754	1.118	0.994
50	50	1.933	1.833	1.114	1.014
10	90	2.250	2.153	1.910	1.075
5	95	2.337	2.168	2.023	1.618
3	97	2.882	2.223	2.025	1.650
2	98	2.293	2.190	2.041	1.643
1	99	2.222	2.119	2.013	1.638
0	100	1.709	1.718	1.687	1.637

Fafst man zunächst die aus den Daten der Tabelle 1 konstuierte Figur 1 ins Auge, welche die bei 16° und verschiedenen Stromdichten erhaltenen Resultate umfafst, so beobachtet man, dafs

[1] Förster und E. Müller, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 515.

sämtliche Kurven rechts im Felde von der reinen H_2SO_4 ausgehend zunächst ansteigen, um dann links nach der reinen Salzsäure zu abzufallen. Bei der niedrigen Stromdichte von 0.0014 Amp./qcm ist ein solcher Anstieg rechts kaum noch wahrzunehmen, während er bei höheren Stromdichten immer beträchtlicher wird.

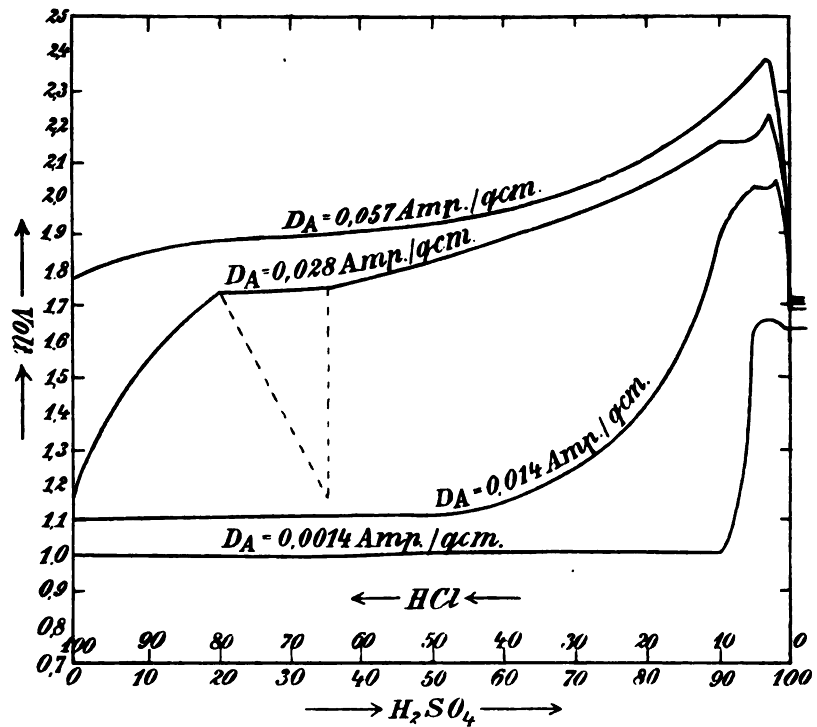


Fig. 1. Gemische n. HCl und n. H_2SO_4 bei verschiedener Stromdichte und konstanter Temperatur (= 16°).

Es gibt demnach eine bestimmte Konzentration der Chlorionen, der ein Maximum der polarisierenden Wirkung zukommt.

Bei der höchsten verwendeten Stromdichte 0.057 Amp./qcm liegt das Potential in der reinen Salzsäure über dem in reiner H_2SO_4. Hier zeigt also Cl' bei sämtlichen Konzentrationen eine polarisierende Wirkung.

Dagegen befindet sich bei den niedrigen Stromdichten das Potential in reiner HCl unter dem in reiner H_2SO_4. Hier kehrt sich also bei einer bestimmten Konzentration der Cl'-Ionen deren polarisierende Wirkung in eine depolarisierende um. Dieser Umschlag tritt nun, wie man sieht, bei um so kleineren Chlorionenkonzentrationen

ein, je niedriger die Stromdichte ist. Man begegnet hierbei bei der $D_A = 0.028$ Amp./qcm einer kritischen Konzentration 65 ccm HCl + 35 ccm H_2SO_4, bei welcher einmal eine polarisierende, ein andermal eine depolarisierende Wirkung des Cl′-Ions beobachtet wird. Von welchen Umständen dies abhängt, liefs sich noch nicht sicher ermitteln. Vermutlich spielt hierbei die Vorgeschichte der Elektrode eine Rolle; denn eine vor Beginn des Versuches kathodisch vorbeladene Kathode zeigte die Tendenz, wenigstens zu Beginn das Potential auf dem niedrigen Wert zu halten, um dann plötzlich den hohen anzunehmen.

Figur 2 (dazu Tabelle 2), gibt ein Bild von dem Einflufs der Temperatur bei konstanter Stromdichte von 0.057 Amp./qcm.

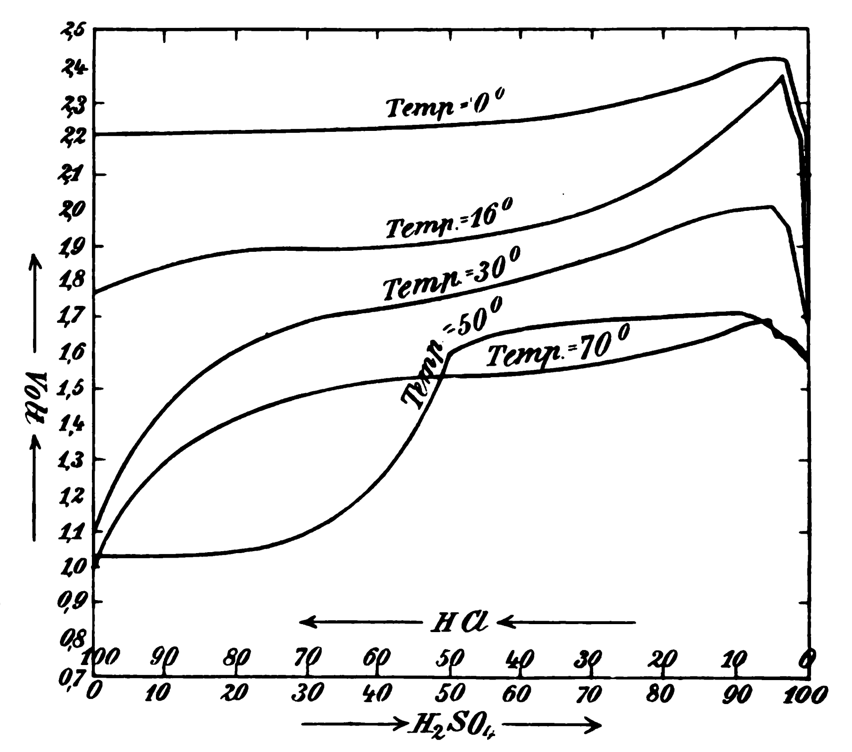


Fig. 2. Gemische n. HCl und n. H_2SO_4 bei konstanter Stromdichte (= 0.057 Amp./qcm) und verschiedener Temperatur.

Hier zeitigt steigende Temperatur dieselben Erscheinungen wie dort sinkende Stromdichte. Bei 0° hat Chlorion bei sämtlichen Konzentrationen eine ausnehmend hohe polarisierende Kraft. Be-

Tabelle 2. (Versuch Nr. 47—86.) Hierzu Fig. 2.

D_A = 0.057 Amp./qcm.

Elektrolyt.		Temperatur in ° C.				
n. HCl	n. H_2SO_4	0°	16°	30°	50°	70°
ccm	ccm	π	π	π	π	π
100	0	2.242	1.782	1.119	1.046	1.036
65	35	—	1.897	1.707	1.100	1.518
50	50	2.256	1.933	1.766	1.609	1.541
10	90	2.409	2.250	2.015	1.710	1.672
5	95	2.439	2.337	2.027	1.686	1.683
3	97	2.429	2.382	1.966	1.651	1.673
2	98	2.354	2.293	1.908	1.655	1.630
0	100	1.881	1.709	1.695	1.594	1.595

sonders fällt der Wert in reiner HCl auf, der fast 0.4 Volt über dem in reiner H_2SO_4 zu liegen kommt.

Oberhalb 30° geht mit steigender Cl′-Ionenkonzentration scheinbar allmählich deren polarisierende in eine depolarisierende Wirkung über und bei 50 und 70° ist eine polarisierende Wirkung kaum noch zu beobachten.

Bei 70° war merkwürdigerweise wieder die Konzentration 65 ccm HCl und 35 ccm H_2SO_4 eine kritische, indem in den ersten Stadien der Elektrolyse das Anodenpotential den niedrigen Wert von 0.905 Volt aufwies, um dann plötzlich auf 1.45 Volt emporzuschnellen.

Tabelle 3. (Versuch Nr. 87—111.) Hierzu Fig. 3.

Temperatur 16° C.

Elektrolyt.		Anodisch Stromdichte; Amp./qcm.		
n. HBr	n. H_2SO_4	0.057	0.028	0.014
ccm	ccm	π	π	π
100	0	0.683	0.677	0.672
50	50	0.724	0.689	0.723
10	90	1.879	0.790	0.776
7	93	—	1.819	—
5	95	2.029	1.871	1.778
3	97	1.993	1.882	1.770
2	98	1.984	1.885	1.787
1	99	2.016	1.811	1.758
0	100	1.711	1.771	1.697

Fig. 3 (dazu Tabelle 3), in welcher die mit Bromion erhaltenen Resultate bei 16° und verschiedenen Stromdichten graphisch wiedergegeben sind, hat mit Fig. 1 qualitativ das gemeinsam, dafs die

Kurven von ihrem Ausgangspunkt in reiner H_2SO_4 rechts im Felde ebenfalls zunächst ansteigen, um dann links abzusinken. Auch hier kommt einer bestimmten Bromionenkonzentration ein Maximum der polarisierenden Wirkung zu, das mit steigender Stromdichte wächst.

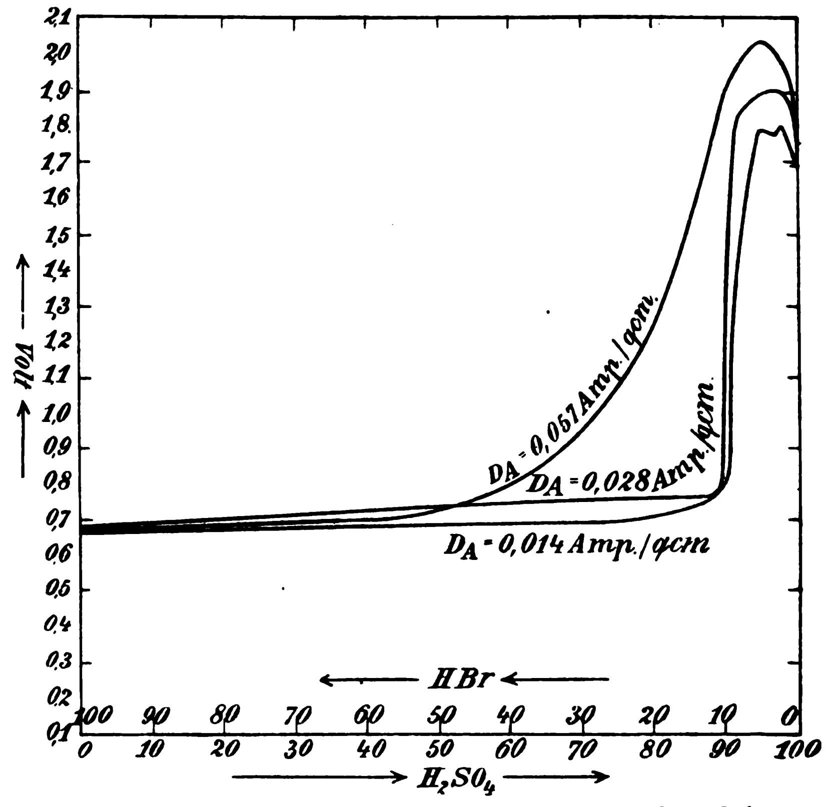


Fig. 3. Gemische n. HBr und n. H_2SO_4 bei verschiedener Stromdichte und konstanter Temperatur (= 16°).

Jedoch tritt der Umschlag einer polarisierenden in eine depolarisierende Wirkung bei viel geringerer Halogenionkonzentration ein, als beim Chlor, so dafs sich der potentialsteigernde Einflufs von Br′ nur auf ein sehr kleines Konzentrationsgebiet erstreckt. Ausnahmslos liegen hier auch die Potentiale in reiner HBr weit unter demjenigen in reiner H_2SO_4 und zwar für die verschiedenen Stromdichten bei nahe dem gleichen Wert.

Ein ganz anderes Bild bietet uns die Fig. 4 (dazu Tabelle 4) dar, welche die Gemische von Flufs- und Schwefelsäure betrifft.

Tabelle 4. (Versuch Nr. 112—135.) Hierzu Fig. 4.

Elektrolyt.		Temperatur 16° C. Anodische Stromdichte Amp./qcm.			Temperatur 0° C.
n. HF	n. H_2SO_4	0.114	0.057	0.028	0.057
ccm	ccm	π	π	π	π
100	0	1.920	1.913	1.973	2.364
50	50	1.947	1.925	1.971	2.162
10	90	1.895	1.871	1.864	2.098
5	95	1.861	1.820	1.842	2.101
1	99	1.714	1.746	1.883	2.201
0	100	1.884	1.808	1.842	2.091

Fig. 4. Gemische n. HF und n. H_2SO_4 bei verschiedener Stromdichte und verschiedener Temperatur.

Es verlaufen hier die Kurven bei 16° bei sämtlichen Stromdichten von rechts nach links, von der reinen Schwefelsäure zur reinen Flufssäure, in sanftem Anstieg, und mit Ausnahme kleiner Unregelmäfsigkeiten ist ein ausgeprägtes Polarisationsmaximum nicht mehr zu beobachten. Die polarisierende Wirkung der F′-Ionen erstreckt sich also mit deren Konzentration zu Anfang stärker, dann schwächer steigend, über alle Konzentrationen. Dabei mufs es auffallen, dafs nicht, wie das beim Cl′ und Br′ der Fall war, die Höhenlage der Kurven durch die Stromdichte eindeutig bestimmt wird. Merkwürdigerweise liegt sogar die Isodense für 0.114 Amp. tiefer als die für 0.028 Amp./qcm.

Die oberste Kurve, welche einer Temperatur von 0° zukommt, läfst erkennen, dafs bei dieser Temperatur die mit wachsender Konzentration steigende Wirkung der Fluorionen mehr zur Geltung kommt als bei höherer Temperatur.

Die bisher beschriebenen Erscheinungen, welche die Halogene Chlor, Brom und Fluor unter gewissen Bedingungen hervorrufen, faſst man zwar zweckmäſsig zurzeit ohne bestimmte Vorstellungen dahin zusammen, daſs man diesen Ionen die Fähigkeit zuschreibt, die an Platin sich zeigende Überspannung zu erhöhen. Dennoch soll hier der Versuch einer möglichen Deutung dieser Fähigkeit Platz finden.

Wenn man eine indifferente wässerige Lösung mit elementarem Sauerstoff sättigt, so zeigt ein Platinblech in dieser ein maximales Potential, welches nach noch so langem Warten sich nicht mehr ändert. Wird jedoch der Sauerstoff in Gestalt gewisser chemischer Verbindungen, die man als starke Oxydationsmittel bezeichnet, in die Lösung gebracht, so läſst sich das Potential der letzteren leicht über jenes Maximum steigeren.

Betrachten wir nun die Phänomene der anodischen Polarisation als durch Sauerstoff hervorgerufen, was wenigstens formell berechtigt ist, so werden wir, gesetzt den Fall, es handelt sich bei der Elektrolyse einer gegebenen Lösung an der Anode nur um eine Bildung von elementarem Sauerstoff, hier bei gegebener Stromdichte ebenfalls zu einem maximalen Potential gelangen, welches von der, unter den gegebenen Umständen möglichen Konzentration des Sauerstoffs abhängt.

Fügt man aber in diesem Moment zum Elektrolyten ein Ion, welches den Sauerstoff im Entstehungsmoment zu einer Verbindung höherer freier Energie bindet, so muſs auch die Polarisation steigen; denn letztere wächst solange, als der Sauerstoff in der Konzentration an der Anode verbleibt, in welcher er dort entsteht.

Ionen, welche in der gedachten Weise den Sauerstoff binden, verhalten sich danach ähnlich einem Schwamm für Sauerstoff an der Anode. Es würden mithin, läſst man die Betrachtungen gelten, Sauerstoffverbindungen der Halogene sein, welche diesen ihre anormale polarisierende Wirkung verleihen und es scheint das Nächstliegendste, unter diesen die unterhalogenigsauren wegen ihrer hohen freien Energie verantwortlich zu machen.

Man kommt zwar — das mag besonders betont werden — zu denselben Schluſsfolgerungen, wenn man die elementaren Halogene selbst als polarisierende Ursache annimmt, sofern man nur ein unendlich schnell sich einstellendes Gleichgewicht

$$X' + H_2O \rightleftarrows HXO + H^{\cdot} + X' \quad (X' = \text{Halogen})$$

zugibt. Jedoch wollen wir aus Zweckmäſsigkeitsgründen, weil von der Auffassung der Polarisation als einer durch Sauerstoff hervor-

gerufenen Erscheinung ausgegangen wurde, der unterhalogenigen Säure den Vorzug geben.

Vergleichen wir zunächst die Erscheinungen, welche sich danach beim Chlor erwarten lassen, mit denen, welche in Wirklichkeit obwalten. Die Polarisation mufs mit der Konzentration der unterchlorigen Säure steigen und wird also durch alle die Umstände vermehrt, welche deren Existenz an der Anode begünstigen. Damit unterchlorige Säure an der Anode von einer solchen Konzentration auftritt, dafs ihr Potential das des Sauerstoffs übertrifft, ist bei gegebener Stromdichte eine bestimmte Cl′-Ionenkonzentration, bei gegebener Cl′-Ionenkonzentration eine bestimmte Stromdichte notwendig. In der Tat wächst bei höherer Stromdichte mit von Null ansteigender Cl′-Konzentration die Polarisation, während sie bei kleinerer Stromdichte ausbleibt.

Aufser durch die Stromverhältnisse wird nun weiter die Konzentration der HClO an der Anode von der Cl′-Konzentration der Lösung reguliert, indem die Möglichkeit für folgende Reaktion vorliegt:

$$H^{\cdot} + Cl' + HClO = Cl_2 + H_2O\,.$$

Daher wird wieder mit steigender Cl′-Konzentration die Existenzmöglichkeit der HClO an der Anode eingeschränkt und die depolarisierende Wirkung der Cl′-Ionen abnehmen müssen. Man kann alles in allem sagen, dafs, wenn Cl′-Ionen mit kleinerer Geschwindigkeit an die Anode gelangen als sie zu HClO-Bildung vernutzt werden, eine Polarisation, im anderen Falle eine Depolarisation auftreten wird.

Mit steigender Stromdichte wächst die Bildungsgeschwindigkeit der HClO, während bei konstanter Temperatur und gegebenen Elektrolyten, die Diffusion der Cl′-Ionen konstant ist. In Übereinstimmung hiermit sehen wir denn auch, dafs mit wachsender Stromdichte die Polarisation sich über gröfsere Konzentrationsgebiete erstreckt, ja bei einer D_A von 0.057 Amp./qcm noch in reiner n. HCl vorhanden ist.

Bei gegebener Stromdichte wächst andererseits mit steigender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit der Cl′ an die Anode und damit die Schnelligkeit, mit welcher HClO zerstört wird. Daraus folgt unmittelbar, dafs mit steigender Temperatur die polarisierende Wirkung der Cl′-Ionen abnehmen mufs, wie es auch beobachtet wird.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich beim Br′-Ion anstellen. Nur hat einmal die unterbromige Säure ein hinter der unterchlorigen

Säure zurückbleibendes Potential, weshalb das Maximum der Polarisation tiefer liegt und weiter ist neben Bromion gegebener Konzentration eine kleinere Menge HBrO beständig, als HClO neben einer gleichen Konzentration von Cl′, was dazu führt, dafs, schon bei geringen Br′-Ionenkonzentrationen deren polarisierende Wirkung in eine depolarisierende umschlägt.

Noch niedriger im Potential steht die unterjodige Säure und in noch geringerer Konzentration ist diese neben einer mefsbaren Jodionenkonzentration beständig. Beides mufs nach den gepflogenen Auseinandersetzungen dazu führen, dafs eine polarisierende Wirkung dieses Halogens nicht mehr beobachtet wird.

Es bliebe noch übrig, von denselben Gesichtspunkten aus die beim Fluorion beobachteten Erscheinungen zu deuten. Jedoch begegnet man hier der Schwierigkeit, dafs man über die energetischen Verhältnisse dieses Elementes und seiner eventuellen Oxydationsstufen im Dunkeln schwebt, so dafs es sich empfiehlt, hier mit etwaigen Ansichten zurückzuhalten.

Es mag ausdrücklich betont werden, dafs die gepflogenen Betrachtungen nur einen Versuch darstellen, die anormale Polarisation zu deuten. Es ist nicht zu verkennen, dafs zwischen den hier mitgeteilten Erscheinungen und den bei der Zersetzungsspannung der Halogenwasserstoffsäuren resp. ihren Salzen beobachteten eine auffällige Analogie besteht.

Bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäure steigt mit sukzessive wachsender Stromdichte das Potential plötzlich von einem niederen zu einem hohen Wert, wie MÜLLER[1] zeigte und LUTHER und BRISLEE[2] eingehender untersuchten. Dieselbe Erscheinung tritt, allerdings in nicht so ausgeprägtem Mafse, bei der Elektrolyse der Bromwasserstoffsäure[3] auf und fehlt gänzlich bei der der Jodwasserstoffsäure. Auch die in dieser Abhandlung mitgeteilte, durch die Halogene bewirkte anodische Polarisation ist beim Chlorion am gröfsten, beim Bromion kleiner, beim Jodion nicht beobachtet worden. Deshalb wird auch erst eine Theorie, welche beide Erscheinungen gleichmäfsig zu deuten vermag, eine zweckentsprechende sein.

Das Auftreten von Übergangswiderständen scheint ausgeschlossen; denn die Möglichkeit, durch den Zusatz der in Rede stehenden

---

[1] E. MÜLLER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1902**, Nr. 27.

[2] LUTHER und BRISLEE, *Zeitschr. phys. Chem.* **45** (1903), 216.

[3] BOERICKE, Inaug.-Diss., Dresden 1905. Verlag von W. KNAPP.

Ionen energischere Oxydationen auszuführen, spricht dafür, dafs es sich um eine Polarisation handelt.

Eine Idee, welche von HABER[1] stammt und neuerdings von FÖRSTER[1] bei der Erklärung der wechselnden Potentiale, welche sich an verschiedenen, als Anode benutzten Metallen bei gleicher Stromdichte einstellen und auch für den zeitlichen Anstieg derselben herangezogen wurde, dafs nämlich okkludierte Gase das ideale Dielektrikum an der Anode verstärken, wäre vielleicht noch in Rücksicht zu ziehen. Freilich könnten als solche Gase die Halogene selbst nicht in Betracht kommen; denn dann wäre es unverständlich, warum mit steigendem Halogenionengehalt der Lösung, wo doch die Menge des elementaren Halogens an der Anode wächst, die anormale Polarisation verschwindet und einer Depolarisation Platz macht. Aber es wäre in diesem Sinne doch denkbar, dafs gasförmige Chlorsauerstoffverbindungen eine Rolle spielen.

Schliefslich ist es nicht unwichtig zu erwähnen, dafs die Halogene, um in dem erwähnten Sinne wirksam zu sein, sich an den Entladungsvorgängen aktiv beteiligen müssen, wie das die oben gegebene Theorie ihrer Wirksamkeit verlangt.

Man kann bei der Elektrolyse von n. H_2SO_4 an Platinanoden sehr deutlich einen Spannungsanstieg von 0.2—0.3 Volt beobachten, wenn man einige Tropfen HCl zusetzt. Die gleichzeitig eintretende Entstehung von elementarem Chlor läfst sich leicht sichtbar machen, wenn man die entweichenden Gase zwingt, eine Jodkaliumlösung zu passieren. Mit länger andauernder Elektrolyse sinkt allmählich die Spannung wieder auf den Wert, den man vor dem Zusatz der Chlorwasserstoffsäure beobachtete und in diesem Momente ist Chlorion im Elektrolyten nicht mehr nachweisbar.

Die polarisierende Wirkung der Halogene ist schliefslich noch deutlich abhängig vom Anodenmaterial. An reinem Platin ist sie am kräftigsten, sie wird vermindert durch einen Gehalt derselbe von 10 $^0/_0$ Iridium und verschwindet fast vollständig an reinem Iridium. Dabei ist der Einflufs der Anode bei den verschiedenen Halogenen ein ungleicher. Während 10 $^0/_0$ iges Iridium auf Fluorion nur noch mäfsig anspricht, reagiert es noch stark auf Chlorion.

Die folgenden Versuche geben über diese Verhältnisse Aufschlufs.

---

[1] HABER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 539; *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 270. — FOERSTER und PIQUET, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 714. — F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1905, S. 188.

Elektrolyt: 100 ccm n. H_2SO_4; $D_A = 0.057$ Amp./qcm; $t = 20°$ C.

Versuch Nr. 136. Anode: glattes, reinstes Platin.

T	π
1	1.747
3	1.777
6	1.787
11	1.792
21	1.798
31	1.803
2 ccm n. HF zugesetzt	
2	1.875
5	1.883
9	1.883
3 ccm n. HF zugesetzt	
3	1.911
8	1.918
13	1.909

Versuch Nr. 137. Anode: Platin mit 10 %igem Iridium

T	π
1	1.714
3	1.741
6	1.745
11	1.747
21	1.746
31	1.745
2 ccm n. HF zugesetzt	
2	1.772
5	1.773
9	1.764
3 ccm n. HF zugesetzt	
3	1.773
8	1.773
13	1.770

Versuch Nr. 138. Anode: reines Iridium

T	π
1	1.538
3	1.521
6	1.538
11	1.538
21	1.527
31	1.533
3 ccm n. HF zugesetzt	
2	1.544
5	1.540
9	1.538
2 ccm n. HF zugesetzt	
3	1.535
8	1.538
13	1.534

Elektrolyt: 100 ccm n. H_2SO_4; $D_A = 0.057$ Amp./qcm; $t = 20°$ C.

Versuch Nr. 139. Anode: glattes, reinstes Platin

T	π
1	1.743
3	1.759
6	1.760
11	1.753
21	1.742
31	1.729
1 ccm n. HCl zugesetzt	
1	1.888
3	2.141
7	2.144
12	2.190
1 ccm n. HCl zugesezt	
2	2.251
9	2.294
3 ccm n. HCl zugesetzt	
2	2.270
10	2.282

Versuch Nr. 140. Anode: Platin mit 10 %igem Iridium

T	π
1	1.698
3	1.707
6	1.711
11	1.708
21	1.706
31	1.702
1 ccm n. HCl zugesetzt	
1	1.744
3	1.751
12	1.887
1 ccm n. HCl zugesetzt	
2	1.923
9	2.042
3 ccm n. HCl zugesetzt	
2	2.107
10	2.195

Versuch Nr. 141. Anode: reines Iridium

T	π
1	1.457
3	1.456
6	1.457
11	1.457
21	1.456
31	1.451
1 ccm n. HCl zugesetzt	
1	1.538
3	1.530
12	1.501
1 ccm n. HCl zugesetzt	
2	1.519
9	1.511
3 ccm n. HCl zugesetzt	
2	1.535
10	1.527

Einige Versuche, welche zeigten, dafs K- und Na-Ion die polarisierende Wirkung der Cl′- und F′-Ionen unterstützen, sollen hier übergangen werden, da sie noch einer eingehenderen Verfolgung bedürfen.

Braunschweig, Elektrochem. Laboratorium der Herzogl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. November 1905.

Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses.

1906.

Die Tätigkeit auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen im Laufe des Jahres 1905 war eine ungewöhnlich rege und ein Teil dieser Arbeiten bezieht sich auf Werte von fundamentaler Bedeutung. Das ganze System der Atomgewichte wird durch sie mehr oder minder einschneidend berührt und für das nächste Jahr dürfte eine allgemeine Revision der Atomgewichtstabelle sich nötig erweisen. In nachstehendem sind die seit unserem letzten Berichte erschienenen wichtigeren Arbeiten kurz aufgeführt.

Chlor und Natrium. In einer sehr ausführlichen Untersuchung über die Atomgewichte von Chlor und Natrium haben Richards und Wells[1] gezeigt, dafs die von Stas gefundenen Werte von merklichen Fehlern beeinflufst sind. Zehn Synthesen des Silberchlorids ergaben im Mittel Cl = 35.473, wenn Silber = 107.93. Aus je zehn Bestimmungen des Verhältnisses Ag : NaCl und AgCl : NaCl ergab sich, mit den vorstehenden Werten für Silber und Chlor, Na = 23.008. Die Stasschen Werte sind Cl = 35.455 und Na = 23.048.

Die obigen Resultate sind freilich nur indirekt gewonnen, denn sie sind vom Atomgewicht des Silbers abhängig; es sind daher die Versuche von Dixon und Edgar[2] von besonderer Bedeutung, da sie die gegenseitige Beziehung der Atomgewichte von Chlor und Wasserstoff ohne Zuhilfenahme von Zwischenwerten ergeben. Es wurde Chlorwasserstoff durch direkte Synthese aus gewogenen Mengen von Chlor und Wasserstoff dargestellt und als Mittel aus neun gut über-

[1] Veröffentlicht durch die *Carnegie Institution of Washington*, April 1905, 70 S. Siehe auch *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27, 459.

[2] *Chem. News* 91, 263. Vorgetragen vor der Royal Society.

einstimmenden Versuchen erhalten Cl = 35.195 (±0.0019), bezogen auf den Wasserstoff als Einheit, oder Cl = 35.463, wenn O = 16. Dieser Wert ist annähernd das Mittel zwischen dem von STAS und der neuen Zahl von RICHARDS und WELLS. In Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten der Versuche ist die Übereinstimmung zwischen diesen und den vorerwähnten Untersuchungen so gut, wie sie billigerweise erwartet werden kann.

Gadolinium. URBAIN[1] findet aus zehn Analysen des Sulfates mit $8H_2O$ Gd = 157.23, wenn H = 1.007 und S = 32.06. Dieser Wert, mehr als eine Einheit höher als der in der Tabelle angegebene, ist wahrscheinlich der zuverlässigere.[2]

Jod. BAXTER hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen von 1904 über das Atomgewicht des Jods eine zweite Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht.[3] Zunächst fand er durch Überführung von Silberjodid in Bromid durch Erhitzen im Bromdampf aus acht Versuchen J = 126.985. Zwei Reihen von je fünf Bestimmungen des Verhältnisses AgJ : AgCl ergaben 126.982, bezw. 126.984. Acht direkte Bestimmungen des Verhältnisses zwischen Silber und Jod, jedes für sich gewogen, ergaben im Mittel 126.987; fünf Bestimmungen des Verhältnisses J : AgJ ergaben 126.983 und vier des Verhältnisses Ag : AgJ ergaben 126.989. Das Mittel aus allen sechs Reihen ist J = 126.985, wenn Ag = 107.93, Cl = 35.473 und Br = 79.955. Der letzte der vorstehenden Werte wurde kontrolliert durch direkte Vergleichung von AgBr mit AgCl und als Mittel aus sechs Versuchen Br = 79.953 gefunden. Der von BAXTER vorher für Jod gefundene Wert war 126.975; die Abweichung von dem jetzigen (126.985) rührt zum Teil von der Benützung der neuen Zahl für Chlor von RICHARDS und WELLS in der späteren Untersuchung her. Diese Arbeit über Jod bedeutet daher zugleich eine Bestätigung des neuen Wertes für Chlor.

Kadmium. Das Atomgewicht wurde von BAXTER und HINES[4] durch Analyse des Kadmiumchlorids bestimmt. Drei Messungen des Verhältnisses $CdCl_2 : 2AgCl$ ergaben im Mittel Cd = 112.476; sechs Messungen von $CdCl_2 : 2Ag$ im Mittel Cd = 112.462. Das Mittel aus beiden Reihen ist, wenn Ag = 107.93 und Cl = 35.473

---

[1] *Compt. rend.* **140**, 583.

[2] Vergl. EBERHARD, *Z. anorg. Chem.* **45**, 374; Spektrographische Untersuchungen über die Reinheit der von URBAIN u. a. untersuchten seltenen Erden.

[3] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27**, 876.

[4] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27**, 222.

gesetzt wird, Cd = 112.469. Da noch weitere Versuche unter Verwendung von Kadmiumbromid in Aussicht gestellt sind, so kann von einer Änderung des in der Tabelle aufgeführten Wertes für Kadmium vorläufig noch Abstand genommen werden.

Kalium. Das Atomgewicht wurde von ARCHIBALD[1] durch Analyse des Chlorids neu bestimmt. Vier Messungen des Verhältnisses AgCl : KCl ergaben K = 39.139, und vier weitere des Verhältnisses Ag : KCl ergaben 39.140, wenn Ag = 107.93 und Cl = 35.455. Setzt man Cl = 35.473, so wird K = 39.122.

Kohlenstoff. Aus den 1904 veröffentlichten Daten über das basische Acetat und das Acetylacetonat des Berylliums hat PARSONS[2] das Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Die durch algebraische Behandlung der beiden Verhältnisse erhaltenen Werte sind Be = 9.112 und C = 12.007; da die letztere Zahl von allen früheren Bestimmungen für Kohlenstoff völlig unabhängig ist, verdient sie als Bestätigung dieser immerhin Beachtung.

Silicium. W. BECKER und J. MEYER[3] bestimmten das Atomgewicht des Siliciums durch Überführung des Chlorids in das Oxyd. In acht Versuchen wurden im ganzen aus 46.82400 g $SiCl_4$ 16.58236 g SiO_2 erhalten, woraus sich, mit Cl = 35.45, Si = 28.207 berechnet. Mit dem RICHARDS-WELLSschen Werte für Cl = 35.473 wird Si = 28.257. Es sind noch weitere Versuche mit anderen Methoden in Aussicht gestellt. Vorausgeschickt ist eine sehr beachtenswerte Abhandlung J. MEYERS über die Berechnung von Atomgewichten[4].

Stickstoff. In einer vorläufigen Mitteilung[5] gibt R. W. GRAY die Resultate seiner Versuche mit Stickoxyd. Zehn Bestimmungen der Dichte dieses Gases, korrigiert mittels der Formel von D. BERTHELOT, ergaben das Molekulargewicht zu 30.005, woraus N = 14.005. Aus sechs Analysen des Gases, durch Verbrennen von fein verteiltem Nickel in demselben, ergab sich N = 14.006. Die Untersuchung soll noch fortgesetzt werden.

GUYE hat in einem Vortrage vor der Chemischen Gesellschaft zu Paris[6] eine vollständige Übersicht über die Untersuchungen zur

---

[1] *Transact. Roy. Soc. Canada*, Ser. 2, vol. **10**, section III, p. 47.
[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27**, 1204; *Z. anorg. Chem.* **46**, 215.
[3] *Z. anorg. Chem.* **43**, 251; **46**, 45.
[4] *Z. anorg. Chem.* **43**, 242.
[5] *Proc. Chem. Soc.* **21**, 156.
[6] *Bull. soc. chim.*, 5. Aug. **1905**. (Eigene Paginierung); vergl. RICHARDS, *Proc. Amer. Phil. Soc.* **43** (1904), 116.

Bestimmung dieses Atomgewichts gegeben, die von ihm und seinen Mitarbeitern in Genf ausgeführt wurden. Er bespricht auch ziemlich ausführlich alle vorangegangenen Bestimmungen dieser Konstante und kommt, hauptsächlich auf physikalischer Grundlage, zu dem Schlusse, dafs das Atomgewicht des Stickstoffs nicht weit von 14.01 sein kann und dafs der STASsche Wert 14.04 nicht länger haltbar ist. Indem er noch weiter geht, kehrt er die bekannten gewichtsanalytischen Beziehungen, aus denen das seither angenommene Atomgewicht des Stickstoffs abgeleitet ist, um und berechnet aus ihnen, unter Anwendung des neuen Wertes für N, das Atomgewicht des Silbers. Dieses letztere wird so von 107.93 noch unter 107.89 und sogar auf 107.871 heruntergesetzt. Für diese niederen Werte bringt GUYE viel Beweismaterial bei, das nicht leichthin aufser Acht gelassen werden darf. Auf diesen Punkt werden wir später noch zurückkommen.

Strontium. Aus vier Messungen des Verhältnisses $2Ag:SrCl_2$ findet RICHARDS[1] Sr = 87.661, wenn Ag = 107.93 und Cl = 35.473. Es bestätigt dies den früher von RICHARDS bei seinen Versuchen mit Strontiumbromid erhaltenen Wert.

Tellur. GALLO[2] bestimmte das Verhältnis zwischen Silber und Tellur auf elektrolytischem Wege und fand als Mittel aus zwölf Versuchen Te = 127.61, wenn Ag = 107.93. Anläfslich dieser Untersuchung und zur Kontrolle der angewendeten Methode wurden auch vier Versuche über das Verhältnis Cu : Ag ausgeführt, die im Mittel Cu = 63.58 ergaben.

Thorium. R. J. MEYER und GUMPERZ[3] versuchten das gewöhnliche Thorium in Fraktionen von verschiedenem Atomgewicht zu zerlegen, können aber die Beobachtungen von BASKERVILLE nicht bestätigen. Die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Fraktionen ergaben Atomgewichte zwischen 232.2 und 232.7, welche Werte im wesentlichen identisch sind mit dem in der Tabelle angegebenen.

Vorstehende Übersicht der Ergebnisse der neuen Bestimmungen zeigt deutlich, dafs in Bälde eine gröfsere Reihe von Änderungen in unserem System der Atomgewichte nötig wird. Eine Änderung von Chlor oder Stickstoff zieht so manche andere in der Tabelle nach sich, und sollte der seither geltende Wert für Silber geändert

[1] *Proc. Amer. Acad.* **40**, 603; *Z. anorg. Chem.* **47**, 145.
[2] *Atti Accad. Lincei* [5] **14**, 23 u. 104.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 817.

werden müssen, so würden noch weit zahlreichere Änderungen notwendig werden. Die Atomgewichte von Silber, Chlor und Brom greifen in die Berechnung nahezu aller anderen Atomgewichte ein und bilden sozusagen das Fundament, auf dem sich das ganze Gebäude erhebt.

Die notwendigen Änderungen lassen sich jedoch noch nicht endgültig bestimmen. In verschiedenen Laboratorien sind Arbeiten im Gange, welche manche der jetzt angenommenen Werte bestätigen oder auch nochmals abändern können, und bis zum Abschlufs dieser Arbeiten erscheint es uns als das Klügste, mit dem Urteil noch zurückzuhalten und die weitere Entwickelung abzuwarten. Würden wir die Atomgewichtstabelle nur auf der Grundlage des augenblicklich vorliegenden Materials neu aufstellen, so würde dies Stückwerk sein und schon im nächsten oder übernächsten Jahre könnte wieder eine Revision erforderlich werden, was unvermeidlich Verwirrung zur Folge hätte. Glücklicherweise ist die Angelegenheit nicht dringlich, denn die bis jetzt erforderlichen Korrektionen sind nicht grofs und die seither angenommenen Zahlenwerte sind für alle gewöhnlichen Zwecke hinreichend genau. Wir empfehlen daher, die Tabelle von 1905 auch für 1906 unverändert beizubehalten, wenn auch vom theoretischen Standpunkte aus einige Abänderungen jetzt schon wünschenswert erscheinen; übers Jahr werden wir zu einer kritischen Auswahl unter den Daten eher in der Lage sein, auch liegt ja keine Gefahr im Verzuge. In Übereinstimmung mit den Wünschen der Mehrheit der grofsen Kommission empfehlen wir ferner, dafs die auf die Sauerstoffnorm basierte Tabelle zur offiziellen gemacht wird. Was unseren Ausschufs anbelangt, so unterordnen sich die privaten Ansichten seiner Mitglieder den Wünschen der Mehrheit und die auf Wasserstoff bezogene Tabelle wird somit ferner nicht mehr in unserem Bericht erscheinen.

Bei dieser Gelegenheit dürften einige Betrachtungen nicht unangebracht sein, die sich aus einer genaueren Durchsicht des Vortrages von Guye ergeben. Rayleigh, Leduc, Guye, Gray u. a. haben durch ihre Studien über Stickstoff und seine Oxyde eine Menge von gewichtigem Beweismaterial zugunsten des niedrigeren Wertes für Stickstoff beigebracht. Auf der anderen Seite führen die von Stas erhaltenen Daten zu dem höheren, bisher allgemein angenommenen Werte. Dürfen wir den einen zugunsten des anderen aufgeben und die neue Zahl ohne Vorbehalt annehmen?

Zugunsten des neuen Wertes für Stickstoff müssen wir zugeben,

dafs die Bestimmungen eine bemerkenswerte Übereinstimmung zeigen und dafs sie auf einer direkten Vergleichung dieses Elementes mit Sauerstoff beruhen. Die STASschen Werte samt ihren Bestätigungen durch andere Chemiker stimmen zwar auch gut miteinander überein, sind aber nur auf indirektem Wege gewonnen. Sie beruhen alle in erster Linie auf den Atomgewichten des Silbers, Chlors und Broms und diese wurden mit dem Sauerstoff verknüpft durch Versuche mit Chloraten und Bromaten. Unser ganzes System der Atomgewichte beruht heute, mit wenigen Ausnahmen, auf den Analysen einiger Salze von Halogensauerstoffsäuren. Ihre Genauigkeit wird stillschweigend angenommen und alle Abweichungen, die sich bei Untersuchungen nach anderen Methoden ergeben, werden gewöhnlich unbekannten Fehlerquellen zugeschrieben. Diese Voraussetzung kann ja gemacht werden, aber sie liegt nicht aufser dem Bereich der Kritik.

Man betrachte beispielsweise das wohlbekannte Verhältnis Ag: $AgNO_3$ = 100 : 157.149. Ist Ag = 107.93, wie dies durch die Analysen von Chloraten und Bromaten bestimmt wurde, so wird N = 14.037 oder 14.04, wie in unserer Tabelle angegeben. Ist dagegen N = 14.009 nach den Angaben von GUYE, so wird Ag = 107.881. Die Abweichung zwischen diesen beiden Werten für Silber rührt offenbar von dem Unterschied in unseren Methoden zur Beziehung dieses Elementes auf den als Norm gewählten Sauerstoff her. Für jedes Verfahren lassen sich gewichtige Gründe beibringen, für jeden Wert kann ein anderer bestätigender Beweis angeführt werden, aber da kein Verfahren völlig einwandsfrei ist, so bleibt die Schlufsfolgerung eine unsichere. Wir können nicht einfach eine Beweisreihe verwerfen, noch können wir eine als die unzweifelhaft genauere annehmen. Unter sich übereinstimmende Werte für Silber lassen sich, wie GUYE gezeigt hat, nach jeder Art der Diskussion gewinnen; durch sie wird aber das ganze System unserer Atomgewichte beeinflufst.

Bei dieser Sachlage kann die Stellungnahme des Ausschusses nur eine konservativ abwartende sein. Es ist besser, die seitherige Tafel beizubehalten, bis wenigstens einige der Zweifel, unter denen sie jetzt noch leidet, gehoben sind. Von Wichtigkeit ist, dafs die Grundlagen der Atomgewichtstabelle sowohl erweitert als auch befestigt werden und dafs neue Wege aufgesucht werden zur Beziehung der grundlegenden Werte auf den Sauerstoff. Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits zugesagt vom Laboratorium der Har-

vard-Universität und werden von Richards und seinen Kollegen ausgeführt, aber damit soll die Tätigkeit anderer nicht ausgeschlossen werden. Es ist vielmehr zu hoffen, daſs eine gröſsere Zahl von Untersuchern die Lösung dieses Problems aufnimmt und daſs die Methoden zu seiner Inangriffnahme vermehrt werden. Das sorgfältige Studium von Salzen, wie Sulfate, Karbonate und Nitrate, dürfte vielleicht von Nutzen sein, während es noch ungewiſs ist, ob die organischen Silbersalze zu genauen Atomgewichtsbestimmungen dienen können.

F. W. Clarke, H. Moissan,
K. Seubert, T. E. Thorpe.

1906.

Internationale Atomgewichte.

		O = 16			O = 16
Aluminium .	Al	27.1	Nickel . .	Ni	58.7
Antimon . .	Sb	120.2	Niobium . .	Nb	94
Argon . .	A	39.9	Osmium . .	Os	191
Arsen . . .	As	75.0	Palladium .	Pd	106.5
Baryum . .	Ba	137.4	Phosphor .	P	31.0
Beryllium .	Be	9.1	Platin . . .	Pt	194.8
Blei . . .	Pb	206.9	Praseodym .	Pr	140.5
Bor . . .	B	11	Quecksilber .	Hg	200.0
Brom . . .	Br	79.96	Radium . .	Ra	225
Cäsium . .	Cs	132.9	Rhodium . .	Rh	103.0
Calcium . .	Ca	40.1	Rubidium .	Rb	85.5
Cerium . .	Ce	140.25	Ruthenium .	Ru	101.7
Chlor . . .	Cl	35.45	Samarium .	Sa	150.3
Chrom . .	Cr	52.1	Sauerstoff .	O	16.00
Eisen . . .	Fe	55.9	Scandium .	Sc	44.1
Erbium . .	Er	166	Schwefel . .	S	32.06
Fluor . . .	F	19	Selen . . .	Se	79.2
Gadolinium .	Gd	156	Silber . . .	Ag	107.93
Gallium . .	Ga	70	Silicium . .	Si	28.4
Germanium .	Ge	72.5	Stickstoff . .	N	14.04
Gold . . .	Au	197.2	Strontium .	Sr	87.6
Helium . .	He	4	Tantal . .	Ta	183
Indium . .	In	115	Tellur . . .	Te	127.6
Iridium . .	Ir	193.0	Terbium . .	Tb	160
Jod . . .	J	126.97	Thallium . .	Tl	204.1
Kadmium .	Cd	112.4	Thorium . .	Th	232.5
Kalium . .	K	39.15	Thulium . .	Tu	171
Kobalt . .	Co	59.0	Titan . . .	Ti	48.1
Kohlenstoff .	C	12.00	Uran . .	U	238.5
Krypton . .	Kr	81.8	Vanadin . .	V	51.2
Kupfer . .	Cu	63.6	Wasserstoff	H	1.008
Lanthan . .	La	138.9	Wismut . .	Bi	208.5
Lithium . .	Li	7.03	Wolfram . .	W	184.0
Magnesium .	Mg	24.36	Xenon . .	X	128
Mangan . .	Mn	55.0	Ytterbium .	Yb	173.0
Molybdän .	Mo	96.0	Yttrium . .	Y	89.0
Natrium . .	Na	23.05	Zink . . .	Zn	65.4
Neodym . .	Nd	143.6	Zinn . . .	Sn	119.0
Neon . . .	Ne	20	Zirkonium .	Zr	90.6

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1905.

Über das Vorkommen eines gasförmigen Calciumwasserstoffes im technischen Acetylen.

Von

Camill Hoffmeister.

Während meiner analytischen Praxis im Laboratorium der hiesigen Versuchsstation, welche mit einer sehr gut funktionierenden Acetylenheiz- und Leuchtanlage ausgestattet ist, hatte ich wiederholt Gelegenheit, an den kühleren Stellen der verschiedensten Apparate verschieden starke, weiſse Beschläge zu beobachten. Diese weiſsen Beschläge traten nicht immer auf, sondern waren nur manchmal zu beobachten, und zwar konnte ich feststellen, daſs sie bei einem aus einzelnen Tonnen Karbid erzeugten Gase besonders stark auftraten, während sie bei aus anderem erzeugten gar nicht oder kaum zu beobachten waren. Die Analyse des Karbids, das stets von derselben Firma bezogen wurde, ergab nicht den geringsten Anhaltspunkt für das Entstehen dieser Beschläge. Eine qualitative Prüfung der sorgfältig gesammelten Beschläge ergab in allen Fällen reines Calciumoxyd, bezw. wenn diese Beschläge längere Zeit der Luft ausgesetzt waren, reines Karbonat. Ich schrieb diese Beschläge anfangs nur einem rein mechanischen Mitreiſsen von Calciumhydroxydpartikelchen aus dem Entwickler zu, obzwar es bei der Länge der Gasleitung immerhin unwahrscheinlich erschien, daſs Kalk in so groſsen Quantitäten von dem Gasstrome, der übrigens nur eine mässige Geschwindigkeit — Druck in der Leitung etwa 6—8 cm Wasserhöhe — besaſs, mitgerissen worden wäre. Ich lieſs diese Beobachtung anfangs ganz auſser Acht, bis ich eines Tages, als ich Acetylen durch eine etwa $^1/_2$ m lange Baumwollschicht filtriert hatte und überdies noch das filtrierte Gas durch Wasser leitete, eine äuſserst starke derartige Beschlagbildung bemerken konnte. Ein kühles Gefäſs in die Flamme gehalten, die, nebenbei bemerkt, natürlich stets eine deutliche und starke

Calciumfärbung besafs, beschlug sich nicht nur sofort mit dem Kalk, sondern an der Ausströmungsöffnung setzten sich direkt nach kurzer Zeit keine Krusten dieses Körpers ab. Als ich hierauf dieses Gas durch ein stark glühendes Rohr hindurchtrieb, konnte ich ebenfalls in der ausgeschiedenen Kohle deutlich mit den gewöhnlichen analytischen Methoden die Gegenwart des Kalkes erweisen, während in dem entweichenden Gase auch nicht eine Spur davon nachzuweisen war.

Durch diesen Umstand aufmerksam gemacht, unternahm ich es, als eines Tages die Calciumfärbung der Bunsenbrennerflamme besonders hervortrat, dieses Gasgemisch auf die Beimengung eines anderen calciumhaltigen Gases zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden etwa 100 Liter dieses calciumhaltigen Acetylengases, das von Phosphorwasserstoff vollkommen befreit war, durch ein ca. 2 m langes und etwa 3 cm weites, mit Baumwolle beschicktes Glasrohr hindurchgetrieben, hierauf durch vollkommen kalkfreies Wasser hindurchgeleitet und in einem grofsen Gasometer über ebenfalls vorher auf Kalkfreiheit geprüftem Wasser aufgefangen. Aus diesem Gasometer wurde dieses Gas in einem langsamen Gasstrome, ca. alle 3—4 Sekunden eine Gasblase, durch eine Anzahl von 20 möglichst gekühlten, mit Aceton beschickten Waschflaschen hindurchgeleitet. Hierbei war die Acetonmenge derart gewählt, dafs sie, angenommen das Gas bestände aus reinem Acetylen, zu seiner völligen Absorption ausgelangt hätte. Der Gasrückstand, etwa 5 Liter, wurde von einem kleinen Glasgasometer aufgenommen. Sein Verhalten war ganz dasselbe wie des vorhin gebrauchten Acetylengases, nur mit dem Unterschiede, dafs Färbung der Flamme und Beschlagbildung viel stärker auftraten. Dieses Gasresiduum wurde nun zu seiner völligen Befreiung von Acetylen so lange durch ammoniakalische Kupferlösung geleitet, als Bildung von Acetylenkupfer zu beobachten war. Der endlich zurückbleibende Gasrest, etwa 100—150 ccm, wurde über kalkfreiem Wasser aufgefangen und zu einer vorläufigen qualitativen Analyse verwendet.

Das hinterbliebene Gas war vollkommen farblos, besafs einen unangenehmen, an technischen Acetylen- und Phosphorwasserstoff gleichzeitig erinnernden Geruch und war im Wasser nur wenig löslich. Es war brennbar und verbrannte mit intensiver Calciumflamme unter Bildung eines weifsen Rauches von Kalk. Durch ein glühendes Rohr geleitet, setzte es einen starken Beschlag von Kalk ab. Mit Sauerstoff gemengt gab es ein äufserst heftig explodierendes Gas-

gemenge, wobei das Endiometerrohr zertrümmert wurde. Bei der Verbrennung des Gases konnte nur Kalk und Wasserbildung beobachtet werden. Eine qualitative Prüfung der beim Durchleiten dieses Gases durch ein glühendes Rohr erhaltenen Produkte ergab aufser Wasserdampf und Wasserstoff in Hauptmenge stets eine geringe Menge von Stickstoff, offenbar aus der das technische Acetylen stets in mehr weniger grofsen Mengen begleitenden Luftbeimengung herrührend. Leider ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, das Gas von dieser Beimengung zu befreien, so dafs ich vorderhand von einer Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung absehen mufste. Daraufhin abzielende Versuche, ein völlig luftfreies Gas zu erhalten, schlugen bisher fehl, da nicht jedes Karbid und auch nicht einmal jede Portion zur Verwendung gelangenden Karbids diese Erscheinung, das Auftreten dieses Gases, zeigt.

Ob nun dieses Gas nicht noch andere Eigenschaften besitzt, durch die es eventuell auch für die Acetylentechnik von Bedeutung werden könnte, diese Frage — ich habe hier eine eventuelle Selbstentzündlichkeit im Auge, durch die sich die so oft bisher unaufgeklärten Acetylenexplosionen erklären würden — mufs ich leider noch offen lassen, bis es mir gelungen sein wird, eine gröfsere Menge des luftfreien Gases zu erhalten.

Trautenau (Böhmen), Analytisch-chem. Laboratorium der Versuchsstation.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1905.

Über das Sulfat des Antimons, sowie dessen Doppelsalze mit Alkalisulfaten.

Von

Sigmund Metzl.

Die Praxis der Fabrikation von Antimonpräparaten ist in erster Reihe auf eine möglichst billige Darstellung von reinem Antimonoxyd-Sb_2O_3 gerichtet, welches als das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung der verschiedenen Antimonverbindungen in Frage kommt. Im grofsen wird die Darstellung des Antimonoxyds entweder auf trockenem oder nassem Wege betrieben.[1] Auf trockenem Wege durch Verbrennung des Antimonmetalles oder durch Abrösten des Schwefelantimons bei beschränktem Luftzutritt mit oder auch ohne Wasserdampf. Trotzdem in den einschlägigen Publikationen diese Darstellungsmethode als ziemlich glatt verlaufend bezeichnet wird, ergeben sich beim Betriebe doch bedeutende Schwierigkeiten, welche — soweit mir bekannt ist — kaum mit Erfolg überwunden werden können; leicht läfst sich wohl ein armes, z. B. 30—50 % Sb_2S_3 enthaltendes Erz auf solchem Wege zu Antimonoxyd[2] verarbeiten, bei reicheren Erzen erhält man dagegen nur höchst unbefriedigende Ausbeuten. Die Methoden der Verarbeitung des Metalles auf nassem Wege, von welchen die bebekanntesten die Behandlung des Antimonmetalles mit HNO_3, oder die Schmelzung des metallischen Antimons mit Salpeter und saurem schwefelsaurem Kalium und die Auslaugung der Schmelze mit Wasser sind, liefern gleichfalls wenig befriedigende Resultate. Am häufigsten erfolgt die Reindarstellung des Oxyds aus seinen Salzen,

---

[1] Muspratt I, 5. Aufl., S. 1090.

[2] Das Produkt ist stets durch Antomintetroxyd verunreinigt, dessen Gehalt gewöhnlich bis zu 25 % steigt.

so z. B. aus Antimonchlorid, welches durch Wasser in Oxychlorid überführt wird und schliefslich mit Na_2CO_3 gekocht, Antimonoxyd gibt. Eine ähnliche Darstellung ist auch für die Praxis aus schwefelsaurem Antimon bekannt, wobei wohl Vorschriften über schliefsliche Überführung des Sulfatgemenges in Oxyd existieren, allein weder über die Gewinnung des Salzes aus den Erzen noch über die Konstitution der verschiedenen Sulfate hinreichende Klarheit besteht. Letzterer Umstand veranlafste mich zum eingehenden Studium des **Sulfats**, seiner Darstellung und Eigenschaften, wobei ich das Hauptaugenmerk auf eine einfache Darstellung desselben aus Schwefelantimon richtete.

Vor allem erschien es von Interesse, die Verbindungen des Antimons mit Schwefelsäure zu studieren, bezüglich, welcher es noch manche Unklarheit gibt, wie z. B. ob ein neutrales Sulfat des Antimons besteht.

BERZELIUS[1] erhielt durch Behandlung von Antimon mit Vitriolöl unter Entwickelung von SO_2 einen weifsen Rückstand, von dem er angibt, er sei wahrscheinlich dreifach-schwefelsaures Antimonoxyd.

PELIGOT[2] konnte ein neutrales Sulfat nicht erhalten, dafür gelangte er bei der Behandlung von Antimonoxyd mit rauchender Schwefelsäure zu kleinen glänzenden Kristallen, die nach längerem Aufbewahren auf Tontellern der Verbindung $Sb_2O_3.SO_3$, entsprachen und daher die Formel: $SO_2<^{OSbO}_{OSbO}$ erhielten.

Durch Behandeln von Antimonoxychlorid mit heifsem Schwefeltrioxyd erhielt PELIGOT, unter Entweichen von HCl, nadelförmige Kristalle, welche der Formel $Sb_2O_3.4SO_3$ entsprachen.

In den Vorschriften, welche H. ROSE[3] für die Darstellung von reinem Antimonoxyd gibt, findet sich die Angabe, dafs durch Kochen von Antimonmetall mit konzentrierter Schwefelsäure unter Entwickelung von SO_2 das Salz $Sb_2(SO_4)_3$ entsteht, welches durch Eindampfen und schliefsliche Behandlung mit Wasser und Soda in Antimonoxyd übergeführt wird; es ist jedoch keinerlei Nachweis dafür gegeben, ob ROSE den Bestand dieses Salzes auf dem Wege der Analyse sichergestellt hat oder nicht.

Die erste verläfsliche Angabe über ein neutrales Sulfat, finden

---

[1] GMELIN-KRAUT, Handbuch d. Chemie, Bd. 2, S. 781.

[2] MICHAELIS, Lehrbuch d. anorg. Chemie, Bd. 2, S. 571 und *Ann. Chem.* [3] 20, 283.

[3] *Pogg. Ann.* 3, 441.

wir in der Arbeit von SCHULTZ-SELLAC[1] 1871, welchen es gelungen ist, beim Abdampfen einer Lösung von Antimonoxyd und konzentrierter Schwefelsäure ein Salz darzustellen, das lange seidenglänzende Nadeln bildete, von der annähernden Zusammensetzung $Sb_2(SO_4)_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
Sb	43.6 %	45.44 %
SO_4	56.04 %	54.56 %

Zum näheren Studium der beregten Frage war es nötig, ein absolut reines Ausgangsmaterial zu besitzen. Als solches verwendete ich:

A) Antimonoxyd aus Brechweinstein.[2]
B) Antimonoxyd aus Trichlorid.[3]
C) Trisulfid aus Antimonium crudum.[2]
D) Antimonmetall[2].

A) Zur Darstellung des Sb_2O_3 aus Brechweinstein wurde eine gröſsere Menge (ca. 100 g) chemisch reinen Brechweinsteins in heiſsem Wasser gelöst, die Lösung unter Zusatz von Na_2CO_3 gekocht, wobei **Antimonoxyd** ausfiel, welches an der Saugpumpe mit heiſsem Wasser so lange ausgewaschen wurde, bis im Filtrate keine Spur von Alkali mehr nachweisbar war. Das Produkt wurde getrocknet und hierauf der Gehalt an Sb_2O_3 jodometrisch bestimmt.

Die Analyse ergab:

1.	99.63 % Sb_2O_3
2.	99.68 „ „
Im Mittel:	99.65 % Sb_2O_3

B) Zur Darstellung aus Antimontrichlorid wurden ca. 100 g Antimontrichlorid ebenfalls mit Wasser und hierauf mit Natriumkarbonat gekocht, das abgeschiedene Antimonoxyd in gleicher Weise wie A) behandelt und analysiert.

Die jodometrische Bestimmung ergab:

	99.80 % Sb_2O_3
	99.65 „ „
Im Mittel:	99.73 % Sb_2O_3

C) Für die Darstellung aus Antimonerz wurden ca. 30 g des unter der Marke Crudum ff. verkauften Produktes zunächst gereinigt,

[1] *B.* 4, 13.
[2] MIELSCHAUER Produkte.
[3] MERCKS Präparate.

indem das Erz in Salzsäure gelöst wurde, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen partieweise im CO_2-Strome erhitzt wurde.

Die titrimetrische Prüfung ergab:

	99.78 % Sb_2S_3
	99.66 „ „
Im Mittel:	99.72 % Sb_2S_3

D) Für „Antimonmetall“ verwendete ich als Ausgangsmaterial das in Mileschau produzierte metallische Antimon, das sich durch besondere Reinheit auszeichnet, wie die vorgenommene Analyse ergab:

	99.41 % Sb
	99.63 „ „
Im Mittel:	99.52 % Sb

Darstellung des neutralen Antimonsulfats.

Wie angeführt, erwähnt H. Rose[1] die Bildung des neutralen Sulfats durch Kochen von Antimonmetall mit Schwefelsäure, Schultz-Sellac beim Abdampfen von Antimonoxyd mit Schwefelsäure.

Nach einigen Vorversuchen fand ich eine sehr bequeme Darstellung eines konstant zusammengesetzten Sulfats. Die heifse Lösung des Antimonoxyds in konzentrierter Schwefelsäure wird abgekühlt, wobei Antimonsulfat aus dieser auskristallisiert. Hierbei scheiden sich ziemlich lange, seidenglänzende Nadeln ab, welche man, um die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure zu entfernen, im Goochschen Tiegel über Asbest absaugt. Die so vorbereiteten Kristalle werden durch wiederholtes Auftragen auf Biskuitscherben und schliefsliches Waschen mit Xylol von der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Das Waschen mit Xylol wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Waschflüssigkeit nach dem Eindampfen keine saure Reaktion gegen Kongorotlösung zeigte.

Bei dieser Operation geht zwar die schöne Kristallform verloren, es resultiert aber ein sehr reines Sulfat, welches lange im Exsikkator über Schwefelsäure unverändert aufbewahrt werden konnte und dessen Analyse ergab, dafs es ein neutrales Salz sei.

Analyse des Produktes.

	53.99 % Sb_2O_3		54.41 % Sb_2O_3
1.	45.80 % SO_3	2.	45.63 % SO_3

[1] *Pogg. Ann.* 3, 441.

Im Mittel:	Gefunden:	Berechnet:
	54.20 % Sb_2O_3[1]	54.53 % Sb_2O_3
	45.71 % SO_3	45.47 % SO_3

Das Antimonsulfat, welches nicht mit Xylol gewaschen wurde, ergab nach dem wiederholten Absaugen auf Biskuitscherben unter gleichen Verhältnissen bei der Analyse folgende Resultate:

	54.47 % Sb_2O_3		54.01 % Sb_2O_3
1.	46.09 % SO_3	2.	46.04 % SO_3

Im Mittel:

Mit Xylol gewaschen:	Direkt durch Absaugen auf Biskuitscherben:
54.20 % Sb_2O_3	54.24 % Sb_2O_3
45.71 % (SO_3)	46.06 % (SO_3)

woraus ersichtlich ist, dafs dem Salze noch 0.65 % SO_3 anhaften, die nicht mehr durch Absaugen entfernt werden konnten. Dies erklärt wohl die abweichenden Resultate, zu denen SCHULTZ-SELLAC gelangt ist und legt die Annahme nahe, dafs die Unsicherheit der Angaben über die Existenz eines neutralen Antimonsulfats wesentlich ihren Grund darin hat, dafs man nicht versuchte, den anhaftenden Rest der Schwefelsäure anders als durch Absaugen auf Biskuitscherben zu entfernen.

Die Behandlung von Antimonmetall mit konzentrierter Schwefelsäure lieferte keine zur Gewinnung des neutralen Salzes geeignete Lösung, da es nur sehr schwer und bei Anwendung gröfseren Überschusses von Schwefelsäure in Sulfat verwandelt wird, von einem Eindampfen zur Trockene, wie es H. ROSE[2] zur Darstellung von neutralem Sulfat empfohlen hat, im Hinblicke auf die Gefahr der Zersetzung des Salzes abgesehen wurde.

Ein Versuch, aus reinem Antimontrisulfid durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfat zu erzeugen, gab keine Befriedigenden Resultate, da sich selbst bei andauerndem Kochen keine klare Lösung erhalten lässt, und die in der Kälte sich abscheidenden Kristalle des Sulfats Schwefel beigemengt erhalten.

Wie bereits A. GUTTMANN[3] nachgewiesen hatte, liefert Antimonsulfat auch mit Alkalisulfaten Doppelsalze. Es schien daher von Interesse, die Bildung dieser Salze, von welchen GUTTMANN angibt,

---

[1] Für diese, sowie alle folgenden Berechnungen wurde das Atomgewicht Sb = 120 zugrunde gelegt.

[2] *Pogg. Ann.* **3**, 441.

[3] *Arch. Pharm.* **236**, 477.

dafs die Ausbeute an denselben nur eine relativ geringe sei, ebenso wie deren Eigenschaften näher zu studieren und insbesondere festzustellen, ob nur eine Art derselben besteht oder ob bei entsprechender Variation der Verhältnisse solche von verschiedener Zusammensetzung erhalten werden und ob sich insbesondere deren praktische Verwertung für die Gewinnung von reinen Antimonoxyd erreichen liefse.

Schon einige Versuche zeigten, dafs die Löslichkeit des Antimonoxyds in Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumsulfat erheblich steigt. Ich stellte daher eine Reihe von Untersuchungen an, bei welchen unter Anwendung von K_2SO_4, Na_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ einmal im Verhältnisse von je 1 Mol., ein zweites Mal im Verhältnisse von 2 Mol. auf je ein Mol. von Sb_2O_3 Doppelsalze herzustellen versucht wurde.

Diese Versuche ergaben folgende Resultate:

1. 10 g Antimonoxyd wurden mit konzentrierter H_2SO_4 gekocht unter Zusatz von 5.5 g calc. Na_2SO_4, also etwas mehr als der theoretisch für die Formel berechneten Mengen entsprach. Es resultierte eine klare Lösung, welche beim Abkühlen schöne, lange, seidenglänzende Nadeln abschied. Die Kristallmasse wurde im GOOCHschen Tiegel über Asbest abgesaugt und die Masse hierauf wiederholt auf Biskuitplatten aufgestrichen und endlich behufs Entfernung des letzten Restes freier Schwefelsäure fortgesetzt mit Xylol gewaschen.

Auch hier konnte, wie durch die späteren Untersuchungen festgestellt wurde, beobachtet werden, dafs sich der letzte Rest anhaftender Schwefelsäure bis zu 1 % durch Absaugen auf Biskuitplatten nicht mehr entfernen läfst. Diese Tatsache, sowie der Umstand, dafs GUTTMANN unter wesentlich anderen Bedingungen, namentlich mit anderen Mengenverhältnissen, gearbeitet hat, erklären es, warum GUTTMANN in seiner Untersuchung zu dem Resultate gelangt, dafs nur die ersten Anteile des sich abscheidenden Antimonalkalisulfats rein seien.

Die Analyse des gewonnenen Präparates beschränkte sich auf die titrimetrische Bestimmung des Antimons, Bestimmung der Schwefelsäure mit BaCl als $BaSO_4$ und endlich die des Alkalis in dem von Antimon befreiten Filtrate durch Wägung als Alkalisulfat.

Die Resultate waren folgende:

1.	2.	3.
42.72 % Sb_2O_3	42.80 % Sb_2O_3	42.61 % Sb_2O_3
48.20 % SO_3	47.79 % SO_3	48.05 % SO_3
9.00 % Na_2O	9.03 % Na_2O	9.09 % Na_2O

Im Mittel:	Gefunden:	Berechnet:
	42.71 % Sb_2O_3	42.96 % Sb_2O_3
	48.01 % SO_3	47.77 % SO_3
	9.04 % Na_2O	9.26 % Na_2O

Es entspricht daher das dargestellte Salz der Formel:

$$Na_2SO_4.Sb_2(SO_4)_3.$$

2. 10 g reines Antimonoxyd wurden in konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von 6.5 g, das ist annähernd die berechnete Menge an Kaliumsulfat gelöst, die bei der Abkühlung der klaren Lösung abgeschiedenen nadelförmigen Kristalle dann analog dem Natriumsalze behandelt und untersucht.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

	1.	2.	3.
	40.74 % Sb_2O_3	40.96 % Sb_2O_3	40.57 % Sb_2O_3
	45.97 % SO_3	45.82 % SO_3	45.59 % SO_3
	13.25 % K_2O	13.60 % K_2O	13.58 % K_2O

Im Mittel:	Gefunden:	Berechnet:
	40.76 % Sb_2O_3	40.99 % Sb_2O_3
	13.48 % K_2O	13.43 % K_2O
	45.79 % SO_3	45.58 % SO_3

Demnach entspricht das Salz der Formel:

$$K_2SO_4.Sb_2(SO_4)_3,$$

es erwies sich also analog dem Natriumsalze.

3. 10 g reines Antimonoxyd wurden bei Gegenwart der berechneten Menge von 4.6 g $(NH_4)_2SO_4$ in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und das ausgeschiedene Salz untersucht.

Die Antimon- und Schwefelsäurebestimmung wurde analog den bei dem Natriumsalze durchgeführt, dafs NH_4 wurde durch KOH ausgetrieben, in einer mit $^1/_2$ norm. H_2SO_4 beschickten Vorlage aufgefangen und der Überschufs der Schwefelsäure mit $^1/_2$ norm. KOH unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert.

Die Ergebnisse der Untersuchung waren folgende:

	1.	2.	3.
	43.39 % Sb_2O_3	43.76 % Sb_2O_3	43.52 % Sb_2O_3
	48.90 % SO_3	48.79 % SO_3	48.49 % SO_3
	7.21 % $(NH_4)_2O$	7.54 % $(NH_4)_2O$	7.90 % $(NH_4)_2O$

Im Mittel:	Gefunden:	Berechnet:
	43.56 % Sb_2O_3	43.61 % Sb_2O_3
	48.72 % SO_3	48.49 % SO_3
	7.55 % $(NH_4)_2O$	7.90 % $(NH_4)_2O$

Das nur durch wiederholtes Auftragen auf Biskuitplatten gereinigte Kaliumdoppelsalz ergab bei der Schwefelsäurebestimmung:

$$46.40\,\%\ SO_3,$$

was um 0.8 % SO_3 mehr ergibt, als der theoretischen Menge an Schwefelsäure entspricht.

Es wurden weiter in gleicher Weise:

5 g Sb_2O_3 mit 5.5 g Na_2SO_4
5 g Sb_2O_3 mit 6.5 g K_2SO_4
5 g Sb_2O_3 mit 4.6 g $(NH_4)_2SO_4$

also in einem Verhältnisse von 1 Mol. Sb_2O_3 zu 2 Mol. des Alkalisulfats, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die hierbei resultierenden Salze analog den früheren der Untersuchung unterzogen.

Die Lösungen verhalten sich fast völlig gleich jenen mit 1 Mol. Alkalisulfat.

Das Natriumdoppelsalz ergab:

1. 42.58 % Sb_2O_3, 48.23 % SO_3 — 2. 42.83 % Sb_2O_3, 47.90 % SO_3

Mittelwerte: Sb_2O_3 42.70 %
SO_3 48.06 %

Das Kaliumdoppelsalz ergab:

1. 40.88 % Sb_2O_3, 46.17 % SO_3 — 2. 41.08 % Sb_2O_3, 45.70 % SO_3

Mittelwerte: Sb_2O_3 40.98 %
SO_3 45.93 %

Das Ammoniumdoppelsalz ergab:

1. 43.24 % Sb_2O_3, 49.26 % SO_3 — 2. 43.51 % Sb_2O_3, 49.24 % SO_3

Mittelwerte: Sb_2O_3 43.37 %
SO_3 49.25 %

Aus vorstehenden Ergebnissen der Antimon- und Schwefelsäurebestimmungen geht hervor, dafs auch die bei Gegenwart überschüssiger Alkalisulfate entstandenen Doppelsalze identisch sind mit jenen, welche bei Einhaltung des Verhältnisses $1\,Sb_2O_3 : 1$ Alkalisulfat erhalten wurden. Diese Erfahrung widerspricht der Angabe Guttmanns, wonach nur bei Einhaltung der von ihm angegebenen (theoretischen) Mengeverhältnisse ein reines Doppelsalz erhalten werde.

Eigenschaften des neutralen Sulfats.

Das neutrale Sulfat kristallisiert wasserfrei in langen, seidenglänzenden Nadeln, welche, da sie sehr hygroskopisch sind, an der Luft ihren Glanz verlieren und zerfliefsen; aus diesem Grunde erschien auch eine kristallographische Untersuchung aussichtslos. Um festzustellen, wie viel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur das neutrale Sulfat direkt aufzunehmen imstande ist, wurde dasselbe 4 Tage lang einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt, innerhalb welcher Zeit Gewichtskonstanz eintrat. Die Gewichtszunahme beträgt 0.0354 g, was einer Aufnahme von 2.5 Mol. H_2O pro 1 Mol. $Sb_2(SO_4)_3$ entspricht, eine Beobachtung, die mit der Behauptung von A. CAVAZZI[1] im Widerspruche steht, Antimonsulfat nehme bei gewöhnlicher Temperatur 3 Mol. H_2O auf.

Verhalten des Antimonsulfats und dessen Doppelsalze gegen Wasser und Alkohol.

Das Antimonsulfat wird durch Wasser, sowie durch absoluten Alkohol unter Abscheidung basischer Salze zersetzt. Zum Studium der näheren Verhältnisse dieser Zersetzung wurde zunächst das neutrale Salz mit der zehnfachen Menge Wasser von 10° C digeriert, die Lösung über Nacht stehen gelassen, abfiltriert und das Filtrat und der entstandene Niederschlag untersucht.

Es wurden verwendet 0.4312 g des Sulfats.

Im Filtrate, welches 200 ccm aufgefüllt wurde, wurde in der Hälfte die Schwefelsäure bei Anwendung von Methylorange als Indikator titrimetrisch bestimmt.

Die qualitative Prüfung auf Antimon ergab, dafs in der Lösung kein Sb vorhanden ist, sondern alles in dem abgeschiedenen Niederschlage.

Die Titration der Lösung ergab: 30.64 % SO_3.

Im Niederschlage, welcher bei 100° getrocknet wurde, wurde die Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt und ergab: 21.74 % SO_3 vom Gewichte des Niederschlages.

Es wurden weitere 0.6135 g des Sulfats mit der zehnfachen Menge von Wasser unter gleichen Bedingungen behandelt, das Filtrat wurde abermals auf 200 ccm aufgefüllt und in der Hälfte die SO_3 mit $^1/_2$ norm. KOH, hierbei Methylorange als Indikator angewendet, titriert; es wurden hierbei 30.28 % SO_3 festgestellt.

Der bei 100° C getrocknete Niederschlag lieferte 21.74 % SO_3 vom Gewichte des Niederschlages.

Bei einem dritten Kontrollversuche wurde im gewogenen Niederschlage nur das Sb titrimetrisch bestimmt, wobei 79.10 % Sb_2O_3 festgestellt wurden.

[1] *Jahresbericht* 1885, 552.

Im Mittel wurde gefunden:

Im Filtrate 30.46 % SO_3.
Im Niederschlage 15.145 % SO_3.

Das basische Salz enthält demnach im Mittel:

21.74 % SO_3 neben 79.10 % Sb_2O_3

entspricht daher einem, dem Antimonylchlorid analogen Antimonylsulfat, für welche sich berechnet:

26.10 % SO_4
65.21 % Sb
8.69 % O
100.00 %

Es folgt daraus, dafs bei der Behandlung des neutralen Salzes mit kaltem Wasser $^2/_3$ der Schwefelsäure in Lösung gehen und das Antimonylsulfat $(SbO)_2SO_4$ als Niederschlag sich abscheidet, nach der Gleichung:

$$Sb_2(SO_4)_3 + 2H_2O = (SbO)_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Wesentlich anders verhält sich das neutrale Antimonsulfat bei Einwirkung von Wasser in der Hitze.

Ich verwendete ca. die 40fache Menge von Wasser zur Lösung, erhielt hierauf $^1/_2$ Stunde im Kochen, wobei sich eine reichliche Menge eines Niederschlages abschied, der nach 24stündiger Ruhe abfiltriert und untersucht wurde; hierbei fand ich

	Im Filtrate	43.42 % SO_3		Im Filtrate	42.90 % SO_3
1.	Im Niederschlage	3.48 % SO_3	2.	Im Niederschlage	4.63 % SO_3
		96.14 % Sb_2O_3			95.44 % Sb_2O_3

Im Filtrate des basischen Salzes wurde die Abwesenheit des Antimons festgestellt.

Im Mittel gefunden:

Im Filtrate	43.16 % SO_3
Im Niederschlage	95.79 % Sb_2O_3
	4.05 % SO_3

es würden sich daher auf 6.58 Mol. Sb_2O_3 1 Mol. SO_3 berechnen.

Für die Formel: $7Sb_2O_3.1SO_3$ berechnet ergibt:

96.18 % Sb_2O_3
3.82 % SO_3

Es geht aus dieser Untersuchung hervor, dafs zwar bei Einwirkung von Wasser in der Hitze eine weitergehende Abspaltung

der SO_3 erfolgt, dafs aber selbst bei wiederholter Behandlung mit heifsem Wasser nicht reines Antimonoxyd erhalten werden kann.[1]

Das Produkt der fortgesetzten Einwirkung von heifsem Wasser läfst sich jedoch durch etwas überschüssiges Natriumkarbonat in reines Antimonoxyd überführen, wie aus der Analyse, welche

$$99.65\,\%\ Sb_2O_3$$

ergab, festgestellt wurde.

Schon beim naheliegenden Versuche, die Entfernung der letzten Reste der den neutralen Sulfate anhaftenden freien Schwefelsäure durch Waschen mit absoluten Alkohol zu entfernen, hatte ich die Wahrnehmung gemacht, dafs Alkohol zersetzend auf das Salz einwirkt.

Zur Ermittlung des Grades dieser Zersetzung wurde eine gewogene Menge des mit Xylol gewaschenen neutralen Salzes mit der zehnfachen Menge Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, der Alkohol durch 24 Stunden einwirkend gelassen und sodann abfiltriert.

Die Untersuchung des Filtrates, sowie auch des Niederschlages ergab folgende Werte:

	Im Filtrate	15.03 % SO_3		Im Filtrate	15.06 % SO_3
1.	Im Niederschlage	36.22 % SO_3	2.	Im Niederschlage	35.71 % SO_3

Da in der Lösung kein Sb nachweisbar war, konnte aus der durch die Analyse des Neutralsulfats erhaltenen Menge an Sb_2O_3 der Gehalt des basischen Salzes mit

$$64.10\,\%\ Sb_2O_3$$

berechnet werden.

Im Mittel: 15.04 % SO_3 im Filtrate
35.47 % SO_3 im Niederschlage

Aus den gesamten Zahlen folgt, dafs bei der Behandlung des neutralen Sulfats mit absoluten Alkohol nur $^1/_3$ der vorhandenen Schwefelsäure in Lösung geht, $^2/_3$ bleiben aber an Antimon gebunden im Rückstande, dessen Zusammensetzung sonach der Formel $Sb(SbO)(SO_4)_2$ entspricht.

Es läfst sich daher der Vorgang durch die Gleichung ausdrücken:

$$Sb_2(SO_4)_3 + H_2O = H_2SO_4 + {Sb \atop SbO}\!\!>\!(SO_4)_2$$

[1] Vergl. dagegen CAVAZZIS Angaben *Jahresbericht* 1885, 552.

eine Annahme, die mit den Untersuchungen des H. ADIE[1] übereinstimmt, welcher bei der Behandlung mit Alkohol dasselbe Salz erhielt, dem er die Formel $Sb_2O_3.2SO_3$ gab.

Für die Formel:

Gefunden:		Berechnet:	
Sb_2O_3	64.16 %	Sb_2O_3	64.27 %
SO_3	35.46 %	SO_3	35.73 %

Beim Erhitzen gibt das neutrale Salz seinen Gehalt an SO_3 vollständig ab, wie aus folgender Tabelle über durchgeführte Untersuchung hervorgeht.

Dauer	Temperatur in °	Gesamtabnahme in g	Gesamtabnahme in %
4 Stdn.	100—105	0.0004	0.06
weiter 4 Stdn. bei	150—155	0.0010	0.13
weiter 4 Stdn. bei	200—205	0.0964	12.80
weiter 4 Stdn. bei	250—255	0.1533	20.35
weiter 1½ Stde.	zur Rotglühhitze	0.3235	42.94*

* Der Rest der Schwefelsäure raucht ab, das Trioxyd oxydiert sich zu Tetroxyd, weshalb die Abnahme nicht der theoretischen SO_3-Menge entsprechen kann.

Ein Teil des bis zum konstanten Gewichte geglühten Rückstandes wurde in Salzsäure unter Zusatz von JK gelöst, das Filtrat bei Gegenwart von Weinsäure verdünnt und mit $BaCl_2$-Lösung auf SO_3 geprüft; keine Fällung, worauf sich ergab, daſs die gesamte Schwefelsäure beim Erhitzen entwichen ist.

Im Rückstande verbleibt endlich ein Gemenge, bestehend aus Tetroxyd und eventuell auch noch aus Trioxyd, deren Mengenverhältnis je nach der Temperatur und Dauer des Prozesses variirt.

Um das Verhalten des Doppelsalzes gegen Wasser, bezüglich dessen GUTTMANN angibt, daſs es sich mit Wasser, mehr oder weniger rasch unter Abscheidung basischer Sulfate zersetzt, sowie gegen Alkohol näher zu studieren, behandelte ich eine Repräsentanten dieser Gruppe, das Natriumantimonsulfat, mit Wasser und Alkohol und untersuchte einerseits durch die Titration mit KOH die Menge der in Lösung gegangenen Schwefelsäure, andererseits durch Titration mit Jod die Menge Antimon, welche im Rückstande blieb.

$Na_2Sb_2(SO_4)_4$ mit kaltem Wasser durch 24 Stunden behandelt, filtriert und analysiert, ergab:

---

[1] *Chem. News* **61**, 58; *Chem. Soc. Journ.* **57**, 540—545.

Im Filtrate		23.89 % SO_3
Theoretisch berechnet sind 2 Teile	1.	23.88 % SO_3

Der Niederschlag wurde mit HCl gelöst und unter Zusatz von Weinsäure mit Jod titriert und hierbei 43.40 % Sb_2O_3 festgestellt.

	Im Filtrate		23.94 % SO_3
	Im Rückstande	2.	42.64 % Sb_2O_3
Im Mittel:			
	Im Filtrate		23.91 % SO_3
	Im Rückstande		43.02 % Sb_2O_3

Aus vorstehenden Resultaten geht hervor, dafs bei dieser Behandlung die Hälfte der Schwefelsäure des Antimonsulfats in Lösung geht, das Antimon jedoch vollständig im Rückstande zurückbleibt; es verhält sich daher das Doppelsalz analog dem neutralen Sulfate des Antimons, nur mit dem Unterschiede, dafs durch die Behandlung mit Wasser vor allem das Natriumsulfat in Lösung geht, von neutralen Sulfate, dann die 2 Mol. der Schwefelsäure abgespalten werden, welche im Filtrate als freie Schwefelsäure titriert wurden und es bleibt als Rückstand das Antimonylsulfat zurück.

Der Vorgang läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$Sb_2Na_2(SO_4)_4 + 2H_2O = \frac{(SbO)_2SO_4}{\text{Rückstand}} + \frac{2H_2SO_4 + Na_2SO_4}{\text{Im Filtrat}}.$$

Bei der Behandlung des Doppelsalzes mit absolutem Alkohol fand ich, dafs sich dieses ebenfalls genau so verhält, als ob ein neutrales Sulfat neben Natriumsulfat vorhanden wäre, denn im Filtrat fand ich durch Tritation den vierten Teil der SO_3 als freie SO_3 in Lösung gegangen, während ein Gemenge von basischen Antimon- und Natriumsulfat abgeschieden bleibt.

Im Filtrate fand ich: 12.21 % SO_3.

Es liefse sich auch hier der Vorgang analog dem neutralen Salze schreiben:

$$Sb_2Na_2(SO_4)_4 + H_2O = {}^{Sb}_{SbO}\!\!>\!(SO_4)_2 + Na_2SO_4 + \frac{H_2SO_4}{\text{Im Filtrate}}.$$

Theoretisch berechnet für $1^1/_4$ SO_3: 11.94 % SO_3.

Zum Schlusse möchte ich nur noch erwähnen, dafs Antimonylsulfat, welches durch Behandlung des neutralen Antimonsulfates, aber auch des Doppelsalzes mit kaltem Wasser im Rückstande verbleibt, in Wasser bei Gegenwart von Weinsäure vollständig löslich war, analog dem Verhalten des Antimonylchlorids.

Zur weiteren Charakteristik wurde noch die Bestimmung der

spezifischen Gewichte des neutralen Antimonsulfates und der dargestellten Alkalidoppelsalze ausgeführt.

Die mit Xylol gewaschenen, vollständig reinen Antimonsalze wurden unter Xylol im GEISSLERschen Pyknometer gewogen.

Es ergab sich bezogen auf Wasser von 4° C, das spezifische Gewicht im Mittel mehrerer Bestimmungen.

1. für das neutrale Sulfat 3.6246
2. für das Kalium-Doppelsalz . . . 3.3396
3. für das Natrium-Doppelsalz . . . 3.2298
4. für das Ammonium-Doppelsalz . . 3.0948

Da es, wie an einer früheren Stelle angeführt, nicht gelungen ist, aus Antimontrisulfid mit konzentrierter Schwefelsäure neutrales Sulfat darzustellen, weil die Lösung selbst bei fortgesetztem Erhitzen unvollständig bleibt und der abgeschiedene Schwefel die Krystalle des Sulfats verunreinigt, wurde versucht, aus Antimontrisulfid direkt das Kalium-Doppelsalz zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Antimontrisulfid mit Schwefelsäure unter Zusatz der berechneten Menge von Kaliumsulfat gemengt und das Gemenge erhitzt. Die Reaktion beginnt bereits unter 100° C, bei welcher Temperatur sich schon die Entwicklung von schwefliger Säure bemerkbar macht, und bei fortgesetztem Erhitzen bis 250° C war das Trisulfid vollständig in Lösung gebracht.

Beim Abkühlen dieser Lösung schieden sich dann schöne seidenglänzende Nadeln des Kalium-Doppelsalzes ab, welche nach dem Absaugen auf der Biskuitplatte und Waschen mit Xylol der Analyse unterworfen wurden.

Dieselbe ergab:

40.51 % Sb_2O_3
45.64 % SO_3

Hieraus ergibt sich, dafs das so erhaltene Salz die Zusammensetzung des Kalium-Doppelsalzes von der Formel $K_2Sb_2(SO_4)_4$ hatte.

Berechnet:		Gefunden:	
Sb_2O_3	40.99 %	Sb_2O_3	40.51 %
SO_3	45.58 %	SO_3	45.64 %

Bei dieser Reaktion findet, wie bereits erwähnt und auch zu erwarten war, die Entwicklung der schwefligen Säure statt und es konnte daher angenommen werden, dafs die Reaktion nach dem

$$Sb_2S_3 + 12H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 12SO_2 + 12H_2O$$

verlaufe.

Tatsächlich ist dies jedoch nicht der Fall, denn wie wiederholte Versuche ergeben, tritt bei dieser Reaktion stets neben SO_2 auch S auf, welches sich in dem Halse des Glaskolbens, in welchem die Lösung vorgenommen wurde, als schwacher Anflug abgeschieden fand, die Lösung selbst erscheint jedoch im Gegensatz zu jener, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Antimontrisulfid allein erhalten wird, klar und enthält keinen suspendierten Schwefel, so dafs angenommen werden mufs, dafs die zumeist nur zum Schlusse der Reaktion auftretende Ablagerung von Schwefel in dem Kolbenhalse eine Folge der Wechselwirkung von SO_2 mit geringen Mengen von gleichzeitig auftretenden H_2S ist.

Wird an Stelle von Schwefelantimon Metall mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumsulfat erhitzt, so erfolgt gleichfalls glatte Lösung unter stürmischer Entwicklung von schwefliger Säure. Eine Abscheidung von Schwefel in der Substanz tritt bei dieser Reaktion, die begreiflich, nicht auf.

Wie aus den vorbeschriebenen Versuchen hervorgeht, liefert das Antimon mit H_2SO_4 ein normales Sulfat von der Formel $Sb_2(SO_4)_3$, welches in seidenglänzenden Nadeln kristallisiert, vom spezifischen Gewichte 3.624.

Dasselbe enthält auch bei wiederholter Absaugung auf Biskuitplatten noch einen Rest von SO_3 beigemengt, welcher jedoch durch fortgesetztes Waschen des Salzes mit Xylol vollkommen entfernt werden kann.

Antimonsulfat ist in Wasser unlöslich und wird durch Einwirkung von selbst nur wenig Wasser unter Bildung von basischen Salzen zersetzt.

Ein Überschufs von Wasser in der Kälte zersetzt das Salz, unter Ausscheidung von Antimonylsulfat, von der Formel $(SbO)_2SO_4$, während die Lösung absolut frei von Antimon ist, beziehungsweise nur freie Schwefelsäure enthält.

Bei Einwirkung von Wasser in der Siedehitze schreitet die Zersetzung weiter vor und resultiert schliefslich ein überbasisches Sulfat, welchem jedoch die letzten Reste der Schwefelsäure selbst durch fortgesetztes Erhitzen mit überschüssigem Wasser nicht entzogen werden können.

Wie schon Guttmann angibt, liefert das Antimonsulfat mit dem Alkalisulfaten, sowie mit dem Ammoniumsulfat leicht Doppelsulfate von der Formel $K_2Sb_2(SO_4)_4$, $Na_2Sb_2(SO_4)_4(NH_4)_2Sb_2(SO_4)_4$, welche im Gegensatze zu dem in konzentrierter Schwefelsäure schwer löslichen

normalen Antimonsulfat sich leicht im Überschusse der Schwefelsäure lösen und beim Erkalten der Lösung leicht kristallisiert erhalten werden können. Die Ausbeuten sind bei Einhaltung des von mir vorgeschlagenen Weges äufserst befriedigend und es gelingt, wie gezeigt, auch unschwer, diese Doppelsalze in gröfseren Mengen rein zu erhalten. Sie verhalten sich bei Einwirkung von Wasser analog dem normalen Sulfate, das heifst, sie zersetzen sich beim Behandeln mit überschüssigem Wasser unter Abscheidung von Antimonylsulfat, während das Alkalisulfat und freie Schwefelsäure — aber nicht Antimon — in Lösung gehen.

Die Alkalidoppelsalze zeigen auch bei der Behandlung mit Alkohol Analogie mit den neutralen Sulfaten; sie kristallisieren ebenfalls in langen seidenglänzenden Nadeln, welche an der Luft leicht zerfliefsen.

Das Verhalten der Alkalidoppelsulfate des Antimons gegen Wasser ist für die Praxis der Aufarbeitung von Antimonerzen, beziehungsweise Antimonsulfid oder von Antimonmetall von besonderem Werte, weil es ermöglicht, direkt aus Antimontrisulfid durch Erhitzen desselben mit Schwefelsäure bei Gegenwart von K_2SO_4 oder Na_2SO_4 glatte Lösung zu erzielen, aus welcher sich beim Abkühlen das Doppelsulfat abscheidet, welches dann durch Erhitzen mit Wasser und endlich Digestion mit Sodalösung in reines Antimonoxyd verwandelt werden kann; während die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit durch Eindampfen konzentriert ein Gemenge von Alkalisulfat mit freier Schwefelsäure, beziehungsweise Alkalibisulfaten liefert, die nach entsprechender Concentration zur Lösung neuer Mengen von Sb_2S_3 verwendet und also wieder verwertet werden kann.

Es bietet dieses Verfahren sonach wesentliche Vorteile für die Verarbeitung von Antimontrisulfid auf Antimonoxyd, das auf solchem Wege weit billiger und leichter rein erhalten werden kann, als nach einem der bisher in der Praxis geübten anderen Verfahren.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Hofrat Prof. Dr. W. Gintl, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, für seine Ratschläge und vielfache Unterstützung meinen herzlichen Dank abzustatten.

Prag, Chem. Laboratorium der deutschen technischen Hochschule, Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1905.

Über
eine neue Modifikation der Titerstellung vor Jodlösungen.

Von

SIGMUND METZL.

Die Praxis der Fabrikation von Antimonpräparaten erfordert eine leicht durchzuführende und dabei doch genaue Bestimmung des Antimons, welche sich zumeist auf die Bestimmung des Antimongehaltes durch Oxydation der Antimonioverbindungen zu Antimoniiverbindungen beschränken kann.

Es entsprang daher einem Bedürfnisse, die Frage zu studieren, ob nicht für die „Urprüfung der Jodlösung" die Reaktion, welche Jod gegen Antimonoxyd zeigt, mit Vorteil direkt zu verwerten wäre und so die Ermittlung des Wirkungswertes der Jodlösung auf jene Körper zurückgeführt werden könnte, deren Bestimmung beabsichtigt wird.

Um eine verläfsliche Grundlage für das Studium dieser Frage, zu welcher ich insbesondere durch eine Notiz im Lehrbuche der anal. Chem. von MILLER-KILLIANI[1] veranlafst wurde, zu gewinnen, war es notwendig, die gebräuchlichsten Methoden der Stellung der Jodlösung mittels Thiosulfat und die Urprüfung letzterer mit Kaliumbichromat präzise durchzuführen.

Wie bekannt verläuft die Reaktion zwischen Thiosulfat und Jod nach der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$

und beruht auf der Tatsache, dafs die Hyposulfite durch Jod nicht wie durch Chlor und Brom in Sulfate, sondern in „Tetrathionate"[2] übergeführt werden.

[1] S. 240.

[2] FORDOS und GÉLIS, *Ann. chim. phys.* **6**, 1842.

Das im Handel vorkommende Thiosulfat ist, abgesehen von wechselndem, mechanisch anhaftendem Wassergehalte ziemlich rein. Wie schon vorhin erwähnt wurde, habe ich zur Überprüfung der Thiosulfatlösung Kaliumbichromat angewandt.

Die verschiedenen sonstigen Methoden leiden an ansehnlichen Mängeln oder bieten Schwierigkeiten bei der Ausführung, die ihre Anwendbarkeit schmälern.

So hat die Anwendung des Jods selbst, welches hierzu sehr geeignet erschien, den Nachteil, daſs es sich in seiner Lösung mit Sicherheit nicht längere Zeit unverändert aufbewahren läſst; ebensowenig kennt man ein Mittel, eine Jodlösung „sicher“ vor Abnahme ihres Gehaltes durch Abdunsten von Jod zu schützen, namentlich bei öfterem Gebrauche.

Das von S. Crismer vorgeschlagene Kaliumchromat läſst sich zwar sehr leicht rein beschaffen, die Lösungen in Wasser sind sehr gut haltbar, aber nach den Beobachtungen von Zulkowski[1] ist die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff nur in konzentrierter Lösung vollständig und selbst dann erst nach einer $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, auſserdem resultiert beim Titrieren mit Thiosulfat eine blaugrüne Lösung von Chromoxydsalzen, deren Farbe das Erkennen der Endreaktion erschwert.

Besser verhält sich eine Lösung von neutralem jodsaurem Kalium.

In angesäuerter Lösung verläuft die Reaktion zwischen jodsaurem Kalium und Jodkalium[2] nach der Gleichung:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 6J + 3H_2O$$

momentan und in jeder Verdünnung; hierbei entsprechen 50 ccm $^1/_{10}$ norm. Hyposulfitlösung 0.1783 g KJO_3, 1 ccm $^1/_{10}$ norm. Hyposulfitlösung 0.003566 g KJO_3.

Die gleiche Beachtung verdient das bromsaure Natron[3]. Nach neueren Vorschlägen wird auch sehr häufig das Bijodat[4] zur Titerstellung verwendet, die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$KH(JO_3)_2 + 10KJ + 11HCl = 6J_2 + 11KCl + 6H_2O$$

[1] *Journ. prakt. Chem.* **103**, 351.

[2] Gröger, *Zeitschr. angew. Chem.* **289a**.

[3] *Zeitschr. angew. Chem.* **24**, 546.

[4] *Mittlg. d. k. ung. Naturw. Ges.* **1** (1860); *Math. u. Naturw. B. aus Ungarn* **7** (1889). — Meinecke, *Chem. Ztg.* **19**.

es bleibt aber unerläſslich, daſs das KJ erst unmittelbar vor dem Gebrauche zugesetzt wird, wobei beide Verbindungen ohne Säurezusatz auch einen Teil des Jods ausscheiden. Die zuzusetzende Menge KJ muſs die theoretische übersteigen, weil sich bei einem Mangel an KJ sonst Hypojodit bilden könnte, welches das Thiosulfat zu Sulfat oxydieren würde.[1]

Das Bijodat hat den Vorteil, daſs es leicht auf seine Reinheit geprüft werden kann, z. B. azidimetrisch:

$$KH(JO_3)_2 + KOH = KJO_3 + H_2O$$

und ferner dadurch, daſs es auf Zusatz von JK ohne Säure genau $^1/_2$ derjenigen Menge Jod abscheidet, welche es auf Zusatz von JK Säure gibt:

$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 6\,J_2 + 11\,KCl + 6\,H_2O$$
$$6\,KH(JO_3)_2 + 5\,KJ = 3\,J_2 + 11\,KJO_3 + 3\,H_2O.$$

50 ccm einer $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung entsprechen genau 0.1624 g KH $(JO_3)_2$.

1 ccm einer $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung entsprechen genau 0.003248 g KH $(JO_3)_2$.

In den meisten Fällen greift man in der Praxis zu der von Volhard empfohlenen Methode mit Kaliumbichromat[2]. wobei in saurer Lösung aus JK auf $1\,K_2Cr_2O_7.6\,J$ ausgeschieden werden, welche man mit der zu bestimmenden Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Reaktion mit $K_2Cr_2O_7$ verläuft entsprechend der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 7H_2SO_4 = 6J + 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

Die Titration mit Thiosulfat wurde derart durchgeführt, daſs die Thiosulfatlösung unter häufigem Umrühren zuflieſsen gelassen wurde, bis die gelbe Farbe verschwand; sodann wurden 3—5 ccm einer klaren 0.1 % Stärkelösung zugesetzt, welche eine schwache Blaufärbung hervorrief und schlieſslich lieſs ich die Thiosulfatlösung in Tropfen zuflieſsen bis eben die letzte Spur der Blaufärbung verschwunden war.

Daſs die Thiosulfatlösungen unhaltbar sind, war längst bekannt und deshalb war das Augenmerk der Chemiker dahin gerichtet, ein

[1] Ripper u. Meinecke, *Chem. Ztg.* **19** (1895).
[2] *Ann. Chem.* **198**, 318.

beständiges Salz darzustellen, welches man als Urmafs verwenden könnte.

Die Zersetzung, welche das Thiosulfat in Lösung erleidet, wird, wie schon MOHR hervorgehoben hatte, wahrscheinlich durch die Mitwirkung des CO_2 bedingt, oder doch befördert; und nach den Untersuchungen von TOPF[1] ist es sichergestellt, dafs die Abnahme des Titers der Lösungen von Thiosulfat durch die Wirkung des CO_2 im Verein mit Sauerstoff durch Sonnenlicht[2] und Mikroorganismen herbeigeführt wird. Wenn sonach für die genaue Titerstellung der Jodlösung eine Lösung von Thiosulfat verwendet werden soll, so bedarf es zur Feststellung des Wertes dieser Verfügbarkeit eines beständigen, verläfslich rein zu erhaltenden Salzes als Urmafs. Am häufigsten werden als solche Kaliumbichromat und Bijodat verwendet.

Nun ist es zwar allgemein bekannt, dafs Antimonoxyd und dessen Verbindungen mit Jod titriert werden können, es ist jedoch nicht leicht gelungen, ein vollständig reines Antimonoxyd darzustellen und aufserdem war auch die Tritation sehr häufig mit Ausscheidungen verbunden, welche die Verläfslichkeit der Resultate beeinträchtigen. In sämtlichen Angaben wird angeführt, die Antimonoxydsalzlösung mit Seignettesalz zu versetzen, hierauf mit Bikarbonat zu neutralisieren und direkt zu titrieren. Hierbei macht sich nicht selten der Umstand bemerkbar, dafs das im Handel vorkommende Bikarbonat zumeist Monocarbonat enthält und es daher sehr häufig vorkommt, dafs das darin enthaltene Karbonat Antimonoxyd aus der Lösung ausfällt. Ein weiterer Übelstand ist es, dafs bei der Titration mit Jodlösung die Blaufärbung sehr rasch schwindet, weshalb in den bezüglichen Vorschriften empfohlen wird, solange zu titrieren, bis die Blaufärbung einige Sekunden anhält.

Diesem Übelstande habe ich bei meinen Versuchen dadurch abgeholfen, dafs ich nach Zusatz von etwas Weinsäure zur Lösung des Antimonoxydsalzes die Neutralisation mit Natriumkarbonat[3] bei Gegenwart von Phenolphtalein vornehme und schliefslich CO_2 bis zum Verschwinden der Rosafärbung einleite. Die so vorbereitete Lösung läfst sich dann sehr glatt und sicher titrieren, da

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 26 (1887).

[2] Wahrscheinlich aber durch die hierbei stattfindende Erwärmung im Verein mit O und eventl. Spuren von CO_2.

[3] Bei Gegenwart von Weinsäure findet mit Na_2CO_3 keine Sb_2O_3 Abscheidung statt.

der Endpunkt der Reaktion durch die ziemlich lange anhaltende Blaufärbung verläfslich erkennbar ist.

Es war nun naheliegend, für die Stellung der Jodlösung als Urmafs eine Antimonverbindung zu wählen.

Ich habe hierzu chemisch reinen Brechweinstein[1] als sehr geeignet befunden und diese Verbindung sowohl in kristallisierter wasserhältiger, wie auch entwässerter Form verwendet. Ausgegangen wurde hierbei von einer gegen Kaliumbichromat gestellten Thiosulfatlösung und die Jodlösung mit dieser verglichen. Es wurden 2.5 g chemisch reinen Kaliumbichromats bei 120° C getrocknet, in 500 ccm Wasser gelöst; hiervon eine bestimmte Menge abpipettiert und unter Zusatz von 1.5 g JK mit der nötigen Menge HCl 15 Minuten stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und das frei gewordene Jod unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator mit Thiosulfat titriert.

1. J_J	0.11401
2. J_J	0.11384
$J_{Jodlösung}$ im Mittel	0.11393

Mit der so gestellten Jodlösung wurde nunmehr die Prüfung der Verwendbarkeit des Brechweinsteins als Ursubstanz vorgenommen. Die Reaktion des Brechweinsteins mit Jod verläuft nach der Gleichung:

$$2\,KSbO(C_4H_4O_6) + 6\,NaHCO_3 + 4\,J = Sb_2O_5 + 4\,NaJ + 2\,KNaC_4H_4O_6 + 3\,H_2O + 6\,CO_2.$$

Die Brechweinsteinlösung wird bei Anwesenheit von Stärke als Indikator mit dem ersten Tropfen überschüssigen Jodes deutlich blau gefärbt.

Zu der Prüfung verwende ich das als chemisch reiner Brechweinstein[2] im Handel vorkommende Produkt, das ich jedoch behufs Gewinnung voller Garantie für die Reinheit in Wasser löste und die gesättigte Lösung, in welche ich eine Anzahl von Fäden eingehängt hatte, der Kristallisation überliefs.

Die so erhaltenen regelmäfsig ausgebildeten Kristalle wurden dann zwischen Filterpapier von der anhaftenden Feuchtigkeit befreit. Wiederholt vorgenommene Wägungen dieser Kristallmasse ergaben vollständige Gewichtskonstanz:

[1] Miller-Kiliani, Analyt. Chemie, S. 240.

[2] Produkt der Mileschauer Berg- und Hüttenwerke.

Uhrgl. Bw.	12.8114	Substanz 1.0298 g
nach 3 Tagen	12.8110	
nach weiteren 2 Stdn.	12.8110	
nach weiteren 2 Stdn.	12.8110	Substanz 1.0288 g

Von diesem reinen Brechweinstein wurde ein Teil direkt für die Titration eingewogen, in heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Weinsäure gelöst, die Lösung hierauf bei Gegenwart von Phenolphtalein[1] mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht und schliefslich mit CO_2 (bis zum Verschwinden der Rosafärbung) behandelt.

Die mit dieser Lösung ausgeführten Titrationen ergaben:

unter Zugrundelegung des Atomgewichtes Sb 120, J_J 0.11391 (1)
0.11396 (2)
0.11409 (3)

Eine zweite Partie der wie beschrieben dargestellten Kristalle wurde verrieben und nach dem Abtrocknen zwischen Filterpapier im Trockenkasten bei 100° C vorsichtig bis zu Gewichtskonstanz entwässert, wobei eine Abnahme von 2.81 % Wasser konstatiert wurde.

Theoretisch berechnete Wassermenge 2.71 %.

Dieser Brechweinstein wurde dann analog dem kristallisierten mit Jodlösung titriert und ergab:

J_J 0.11395 (4)
J_J 0.11398 (5)

$J_{Jodlösung}$ mit krist. Brechweinstein	0.11391	$J_{Jodlösung}$ mit entw. Bw.	0.11395
	0.11396		0.11398
	0.11409		

über Brechweinstein $J_{Jodlösung}$ im Mittel 0.11398
„ Thiosulfat $J_{Jodlösung}$ im Mittel 0.11393

[1] Spur im festen Zustande.

Prag, Chem. Laboratorium der deutschen techn. Hochschule, Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1905.

Über die Peroxyde des Wismuts.

Erste Mitteilung:

Die Oxydation von Wismutverbindungen durch gasförmiges Chlor bei Gegenwart von Kalilauge, die sogen. „Wismutsäure" und das sogen. „Wismuttetroxyddihydrat".

Von

A. Gutbier und R. Bünz.

Einleitung.

Obwohl die Metallnatur des Wismuts sich deutlich in dem basischen Hydroxyde BiO(OH) und in der Nichtexistenz einer flüchtigen Wasserstoffverbindung äufsert, sind einzelnen Sauerstoffverbindungen, in denen das Wismut als fünfwertiges Element auftreten soll, saure Eigenschaften zuerkannt worden.

Bisher kann aber aus keiner Arbeit geschlossen werden, dafs wohldefinierte Salze einer gut charakterisierten Säure des Wismuts existieren; zwar hat man in neuerer Zeit ein unlösliches Natrium- und ein ebenso unlösliches Kaliumsalz einer als „Wismutsäure" aufgefafsten unlöslichen Verbindung beschrieben: aber sämtliche Resultate älterer Forschungen stehen zu diesen Angaben im schroffsten Gegensatze, wie denn überhaupt die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Autoren leider einen sehr grofsen Mangel an Übereinstimmung zeigen.

Fast jeder Forscher, welcher bisher über die Wismutperoxyde gearbeitet hat, hat mindestens über eine neue „Verbindung" berichtet, und so sind neben den, den Stickstoffsauerstoffverbindungen N_2O_5 und N_2O_4 analogen Oxyden Bi_2O_5 und Bi_2O_4 die manigfaltigsten Zwischenglieder und Hydrate wie Bi_4O_7, Bi_4O_9, $Bi_2O_4.H_2O$, $Bi_2O_4.2H_2O$, $Bi_2O_5.H_2O$ usw. beschrieben worden.

Allgemeiner Teil.[1]

Ein charakteristisches Erfordernis für die Bildung von Wismutperoxyden ist die Anwesenheit von Alkali;[2] die Konzentration der Lauge spielt eine wichtige Rolle und auch die Natur des Alkalis ist von Einfluſs, denn bei der Verwendung des gleichen Oxydationsmittels erhielten wir mit den verschiedenen Alkalien verschiedene Oxydationsprodukte, während verschiedene Oxydationsmittel mit dem gleichen Alkali ziemlich gleiche Präparate lieferten.

Alle unsere Versuche zeigen, daſs nur mit Kaliumhydroxyd Produkte entstehen, aus denen mit konzentrierter Salpetersäure gelb bis rot gefärbte Präparate zu isolieren sind, unter denen sich die sogen. „Wismutsäure“ befinden müſste, und daſs dieses Verhalten der Wismutperoxyde gegen konzentrierte Salpetersäure als Kriterium für die Höhe der Oxydation anzusehen ist: wir konnten direkt nachweisen, daſs diejenigen Produkte den gröſsten Gehalt an aktiven Sauerstoff besaſsen, welche mit Salpetersäure die gröſste Menge des rotgefärbten Peroxyds lieferten.

Derartig höchstoxydierte Produkte lassen sich nun zunächst durch Behandlung von Wismutverbindungen mit gasförmigem Chlor bei Gegenwart von Kalilauge gewinnen.

Da eine derartige Oxydation sehr mannigfaltig gestaltet werden kann, ist es nicht verwunderlich, daſs die einfache von Jacquelin[3] zu diesem Zwecke gegebene Vorschrift von den einzelnen Forschern mit so wechselnden Resultaten angewandt worden ist.

Deichler[4] hat bereits versucht, diese Unterschiede zu ergründen und besonders die Konzentration und Menge des Kaliumhydroxyds für wichtig gehalten; aus der von ihm aufgestellten Tabelle ist folgendes zu entnehmen:

1. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Wismutoxyd durch Chlor und Kalilauge vom spez. Gew. 1.05—1.5 nicht verändert.

[1] Betr. Literaturübersicht und aller Einzelheiten verweise ich auf die Dissertation von R. Bünz, die Interessenten gern zur Verfügung steht.
A. Gutbier.

[2] Zwar hat Mailfert, *Compt. rend.* 1882, 863, bei der Einwirkung von Ozon auf Wismutoxyd die Bildung eines Peroxyds beobachtet und ebenso entsteht ein solches, wie wir später zeigen werden, in geringer Menge bei der Elektrolyse von Wismutnitratlösungen, bei allen anderen Methoden ist aber Alkali nicht zu entbehren.

[3] *Ann. chim. phys.* **66**, 113.

[4] *Z. anorg. Chem.* **20**, 102.

2. Bei 95—100° entstehen bei dem Verhältnis KOH : Bi_2O_3 = 10—20 : 1 und bei Verwendung von Kalilauge bis zum spez. Gew. 1.35 Gemenge von „Bi_2O_4“ und Bi_2O_3; verdünnte heifse Salpetersäure verwandelt das Gemenge in „Bi_2O_4“, dessen Ausbeute mit dem Überschufs und der Konzentration der Lauge zunimmt.

3. Benutzt man Kalilauge vom spez. Gew. 1.35—1.38, so werden bei dem Verhältnis KOH : Bi_2O_3 = 10—20 : 1 bei 100—110° Gemenge von „$KBiO_3$“, „Bi_2O_4“ und Bi_2O_3 gebildet; aus diesen bildet heifse verdünnte Salpetersäure Gemenge von „Bi_2O_4“ und „$Bi_2O_4.2H_2O$“, heifse konzentrierte Salpetersäure dagegen in ganz geringer Ausbeute „$Bi_2O_4.2H_2O$“.

4. Bei dem Verhältnis KOH : Bi_2O_3 = 20—30 : 1, Kalilauge vom spez. Gew. 1.39—1.5 und bei 110—120° entstehen Gemenge von „$KBiO_3$“, niederen Oxyden und Wasser, in denen die Ausbeute an „$KBiO_3$“ mit dem Überschufs und der Konzentration der Lauge zunimmt; aus diesem Gemenge bildet heifse, verdünnte Salpetersäure unhomogene Gemische von „Bi_2O_4“, „$HBiO_3$“, „$KBiO_3$“ usw., heifse konzentrierte Salpetersäure bei kurzer Einwirkung „$HBiO_3$“ bei längerer „$Bi_2O_4.2H_2O$“.

5. Gemenge von „$KBiO_3$“ und kalihaltigen niederen Oxyden, aus denen durch verdünnte, heifse Salpetersäure unhomogene Gemische, durch konzentrierte heifse Salpetersäure aber Gemische von „$HBiO_3$“, deren Ausbeute mit der Konzentration der Lauge abnimmt und „$Bi_2O_4.2H_2O$“ entstehen, bilden sich bei 120—125°, einem Verhältnis KOH : Bi_2O_3 = 10—30 : 1 und bei Verwendung von Kalilauge vom spez. Gew. 1.52—1.62.

Abgesehen davon, dafs Deichler den ersten Punkt durch einen eigenen Versuch[1] widerlegt hat, und dafs wir uns mit den willkürlichen Formeln nicht einverstanden erklären können, ist nicht zu bestreiten, dafs er, soweit die direkt entstehenden Mengen in Betracht kommen, den Verhältnissen bis zu einem gewissen Grade gerecht wird; dafs aber die Grenzen von ihm viel zu eng gezogen sind, wird sich aus unseren Untersuchungen ergeben. Hier mögen nur noch zwei Tatsachen angeführt werden.

Wir erhielten z. B. bei der Einwirkung von heifser, konzentrierter Salpetersäure sehr wohl bei einem ursprünglichen Verhältnisse KOH : Bi_2O_3 = 3 : 1 und mit Kalilauge vom spez. Gew. 1.38 Produkte, für deren Darstellung Deichler Kalilauge vom spez. Gew. 1.4 und

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **20**, 94.

das Verhältnis KOH : Bi_2O_3 = 20—30 : 1 verlangt. Unser Präparat enthielt 4.28 % O, 90.27 % Bi_2O_3 und 4.99 % H_2O, während nach DEICHLER höchstens „$Bi_2O_4 . 2H_2O$" mit 3.1 % O, 89.9 % Bi_2O_3 und 7.0 % H_2O hätte vorliegen dürfen. Und ebenso erhielten wir bei den Versuchen, nach MUIR[1] „Bi_2O_4" darzustellen, mit Kalilauge vom spez. Gew. 1.35 keine Reaktionsprodukte, die, wie es nach DEICHLER möglich sein müfste, durch Wasser von Kalium hätten befreit werden können.

So müssen denn die Gründe für derartige abweichende Resultate noch in anderen Faktoren gesucht werden.[2]

Zunächst verdient das Ausgangsmaterial Beachtung; abgesehen davon, dafs natürlich nur chemisch reine Wismutverbindungen verwendet werden dürfen, ist es durchaus nicht gleichgültig, ob man als Ausgangsmaterial Wismutoxyd, basisches Wismuthydroxyd, Wismutoxychlorid usw. benützt. Zwar sollen nach den Angaben älterer Forscher, wie STROMEYER[3], JACQUELIN[4], H. ROSE[5] u. a. sämtliche Wismutsalze beim Kochen mit starken Alkalilaugen Oxyd liefern, doch erhält man niemals gleiche Reaktionsprodukte, wenn man Wismutoxyd selbst benützt oder dieses erst im Verlaufe der Reaktion bildet; ohne Zweifel ist das frisch gefällte, feuchte, basische Wismuthydroxyd für die Darstellung der Wismutperoxyde am meisten geeignet.[6]

---

[1] *Chem. Soc. Journ.* 39, 21 und 51, 77.

[2] Die von DEICHLER, l. c. S. 103, aufgestellte Forderung: „Es ist eben zur Erzielung gleichmäfsiger Produkte eine peinlich genaue Angabe und Einhaltung der Versuchsbedingungen unumgänglich" ist einfach unausführbar! Man hat sich immer zu vergegenwärtigen, dafs man es hier doch nicht mit einem fertig gebildetem Oxydationsmittel zu tun hat; durch die im statu nascendi reagierenden Sauerstoffverbindungen des Chlors werden zwar einzelne, für die Bildung der Wismutperoxyde einflufsreiche Faktoren sehr viel wirksamer gestaltet, dadurch aber gleichzeitig für den Experimentator vollständig unkontrollierbar.

Dafs unter den herrschenden Verhältnissen das Chlor je nach Menge und Geschwindigkeit des Gasstromes und je nach der Temperatur verschieden auf die Suspension einwirken kann, und dafs Veränderungen in der Konzentration der Kalilauge während der Oxydation absolut nicht zu vermeiden sind, dürfte ohne weiteres einleuchten; wenn nun aber nach DEICHLERs übrigen Angaben, die wir z. T. bestätigen können, eine Veränderung im Gehalt der Lauge um 4 % bereits ganz verschiedene Produkte liefert, so mufs die Möglichkeit, direkt gleichmäfsige Oxydationsprodukte zu erhalten, schon hiernach ausgeschlossen sein.

[3] *Pogg. Ann.* 26, 553.

[4] *Ann. chim. phys.* 66, 133.

[5] Vergl. GMELIN-KRAUT, II. 2, S. 999.

[6] Der Vorteil, in dem feinst angeschlämmten Produkte ein für die Oxy-

Ferner ist ein von früheren Forschern stark vernachlässigter Punkt, die Art der Suspension von Einfluſs: die Schwierigkeit, das suspendierte Produkt vollständig zu oxydieren, hatte man wohl erkannt, aber nicht durch Wahl eines geeigneten, feinverteilten Ausgangsmateriales, sondern entweder durch wiederholte Oxydation, oder durch Herauslösen des nicht angegriffenen Ausgangsmateriales zu überwinden gesucht.[1]

Wir haben auſser mit frisch gefälltem, basischen Wismuthydroxyd sehr schön gefärbte und wenigstens auch einigermaſsen homogene Produkte erhalten, als wir unter Einleiten von Chlor tropfenweise in siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.4 eine Lösung von reinem Wismut in der gerade notwendigen Menge Salpetersäure gaben und durch lebhaftes Umrühren die denkbar beste Verteilung erzielten.

Bei Ausführung einer derartigen Oxydation erhält man, selbst bei Einhaltung gleicher Bedingungen, stets ungleichmäſsig gefärbte und verschieden zusammengesetzte Produkte, die sich durch Auswaschen wohl vom Chlor, aber niemals quantitativ vom Kalium befreien lassen; das Waschwasser reagiert noch nach wochenlangem Auswaschen alkalisch!

Bei Verwendung von Kalilauge bis zum spez. Gew. 1.3 in sehr groſsem Überschusse wurden braungefärbte Produkte mit sehr geringem Gehalte an aktivem Sauerstoff gewonnen; sie waren in heiſser konzentrierter Salpetersäure glatt löslich. (Versuch 18—22).

Wurde Kalilauge vom spez. Gew. 1.38 angewandt — Verhältnis $KOH : Bi_2O_3 = 3.3 : 1$ — so erhielten wir durchschnittlich dunkelrotbraungefärbte Gemenge von etwas höherem, aber wechselnden Sauerstoffgehalt; aus ihnen entstanden unter Einwirkung von heiſser konzentrierter Salpetersäure gelb- bis rotgefärbte Produkte in wechselnder Ausbeute (Versuch 1 bis 11).

Bei einem spez. Gew. der Lauge von 1.4 und dem Verhältnis $KOH : Bi_2O_3 = 20 : 1$ wurden schön dunkelrot gefärbte Gemenge mit ziemlich hohem Gehalt an aktivem Sauerstoff gewonnen, welche

---

dation in Suspension auſserordentlich geeignetes Ausgangsmaterial zu besitzen, ist gar nicht hoch genug anzuschlagen, wenngleich die Mengenverhältnisse mit der uns wünschenswert erschienenen Genauigkeit nicht bestimmt werden können.

[1] Lorch, Inaug.-Dissertation, München 1893 und Hofmann, *Lieb. Ann.* 223, 110, führen die Oxydation dreimal nacheinander aus, und Muir, *Chem. Soc. Journ.* 51, 77; sowie Schrader, Inaug.-Dissertation, Göttingen 1861, schlagen für das Herauslösen des unveränderten Wismutoxyds Salpetersäure von verschiedener Konzentration, bezw. Essigsäure vor.

bei der Behandlung mit Wasser insofern eine merkwürdige Zersetzung erlitten, als plötzlich unter geringer Sauerstoffentwicklung ein gelbgefärbtes, sehr feines Pulver durch das Filter ging; die Präparate lieferten mit heifser konzentrierte Salpetersäure rotgefärbte Reaktionsprodukte. (Versuch 12—15.)

Als nun schliefslich in siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.4 unter Einleitung von Chlor eine salpetersaure Wismutlösung tropfenweise gegeben wurde — Verhältnis $KOH : Bi = 60 : 1$, resp. $KOH : Bi_2O_3 = 60 : 1$ — wurden scharlachrotgefärbte Oxydationsprodukte von hohem Sauerstoffgehalte gewonnen; aus ihnen isolierte heifse Salpetersäure in guter Ausbeute rotgefärbte Peroxyde. (Versuch 16 und 17.)

Somit waren die bei den Versuchen 18—22 erhaltenen, gleichmäfsig dunkelbraun gefärbten Präparate durch ihre Löslichkeit in Salpetersäure scharf von den mit der sog. „Wismutsäure" im Zusammenhang stehenden Substanzen unterschieden, welche mit heifser, konzentrierter Salpetersäure sämtlich diese sogen. „Säure" in Gestalt eines rotgefärbten, schwerlöslichen Pulvers liefern müfsten!

Aus den Versuchen folgt ferner, dafs im Gegensatz zu Deichlers Ansicht für die Bildung der höchstoxydierten Produkte lediglich die Konzentration der Lauge mafsgebend ist, während das Mengenverhältnis zwischen Kalilauge und Wismutverbindung für die Ausbeute von Bedeutung ist, so dafs ein grofser Überschufs von Kalilauge nur erwünscht sein kann!

Andererseits mufs Deichler unbedingt darin zugestimmt werden, dafs es auf diesem Wege unmöglich ist, direkt zu homogenen Produkten zu gelangen; wenn er aber trotzdem der Meinung ist,[1] dafs die Gemenge das „Kaliumsalz der Wismutsäure $KBiO_3$" enthalten, so sind seine Gründe für diese Annahme u. E. sehr wenig stichhaltig.[2]

Die meisten älteren Forscher haben überhaupt gar nicht daran gedacht, Substanzen mit konstantem Kaliumgehalt darstellen zu können, sondern waren lediglich auf die quantitative Entfernung des Kaliums bedacht, um so mehr, als sie wismutoxydfreie Produkte

[1] *Z. anorg. Chem.* **20**, 102.

[2] Gelegentlich der Besprechung des Deichlerschen „Kaliumwismutats" werden wir näher auf die Unmöglichkeit der Existenz dieser „Verbindung" eingehen; wir verweisen daher auf unsere spätere Abhandlung und möchten hier nur daran erinnern, dafs die Schwierigkeit, mit der sich das Kalium entfernen läfst, in Hinblick auf analoge Erscheinungen aus der analytischen Praxis durchaus nicht so aufsergewöhnlich ist.

erhalten zu haben vermeinten; sie hofften also, durch Auswaschen zu einheitlichen Präparaten zu gelangen, die einen der Fünfwertigkeit des Wismuts entsprechenden Sauerstoffgehalt besäſsen. Nun haben aber schon LORCH[1] und DEICHLER[2] gezeigt — und unsere Untersuchungen bestätigen es — daſs in keinem Falle bei dieser Art der Oxydation wismutfreie Produkte entstehen und daſs somit eine Reinigung nicht entbehrt werden kann; andererseits wird durch Behandeln mit Wasser das Kalium nicht eher entfernt, als bis sich eine derartige Menge von Zersetzungsprodukten aus den Peroxyden gebildet hat, daſs von fünfwertigem Wismut in Verbindung mit Sauerstoff nicht mehr die Rede sein kann!

Unter diesen Verhältnissen suchte man nach einem anderen Mittel, um aus den Gemengen zu homogenen Substanzen zu gelangen und glaubte in der Salpetersäure ein Reagens gefunden zu haben, welches den Wünschen in weitgehendem Maſse gerecht zu werden schien.

Der aus den höchstoxydierten, kaliumhaltigen Gemengen durch heiſse, konzentrierte Salpetersäure entstehende, scharlachrotgefärbte Körper soll nach MUIR[3], ARPPE[4], C. HOFMANN[5], A. HILGER und VAN SCHERPENBERG[6] die freie „Wismutsäure $Bi_2O_5.H_2O$ oder $HBiO_3$“ und auch DEICHLER[7] schlieſst sich der Annahme an, daſs das „Hydrat des Wismutpentoxyds“, das frei vom „Dihydrat des Wismuttetroxyds niemals erhalten werden konnte, vorliege.[8]

Da man nach DEICHLER[9] leider nur „empirisch und durch Übung“ erreichen kann, daſs das Reaktionsprodukt „Wismutsäure“ darstellt, haben wir uns die erdenklichste Mühe gegeben, um aus den nach Versuchen 12—17 immer wieder neu gewonnenen, hochoxydierten Präparaten die „Wismutsäure“ zu isolieren;[10] aus den

---

[1] l. c. [2] l. c.

[3] *Chem. Soc. Journ.* **39**, 22.

[4] *Pogg. Ann.* **64**. 237.

[5] *Lieb. Ann.* **223**, 110.

[6] Mitteilungen 1889, II, S. 4 u. 7.

[7] l. c. S. 99 u. 107.

[8] Vergl. dagegen R. F. WEINLAND u. O. LAUENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **20**, 49.

[9] l. c. S. 108.

[10] Während der Einwirkung der Salpetersäure findet Sauerstoffentwickelung statt und diese führt, wie schon LORCH richtig vermutet hat, zu den erhaltenen sauerstoffärmeren Produkten; DEICHLERS Ansicht, daſs der Sauerstoff von dem Teil der Substanz, der sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt, dabei aber in Lösung geht, herrühre kann unmöglich geteilt werden.

unter Nr. 23—32 mitgeteilten Resultaten, die nur einen Teil von ausgeführten Analysen umfassen, geht hervor, dafs es uns nicht gelungen ist, diese „Verbindung“ zu erhalten, trotzdem wir auch besondere Sorgfalt auf das Auswaschen verwandten.

Während sich für „$Bi_2O_5.H_2O$“ resp. „$HBiO_3$“ 6.2 % O, 90.2% Bi_2O_3 und 3.5 % H_2O berechnen, fanden wir 4.02—4.57 % O, 89.92 bis 91.40% Bi_2O_3 und 3.00—4.99 % H_2O, ohne dafs wir, wie es bei Analysen dieser Art wohl möglich sein müfste, trotz aller angewandten Sorgfalt zu einem, auf 100 % annähernd stimmenden Resultate gelangt wären; die Summe der Prozente schwankte zwischen 98.13 und 99.54 %.

Diese auffallenden Differenzen fanden ihre Erklärung, als wir Glühproben der Produkte ausführten, und zu unserem Erstaunen fanden, dafs das Glühprodukt an Wasser alkalische Reaktion abgab!

Sofort angestellte Versuche ergaben, dafs eine derartige Reaktion bei reinstem, von Atomgewichtsbestimmungen herrührenden Wismutoxyd niemals erhalten wird; sie konnte also nur auf eine Verunreinigung unserer Präparate durch Kaliumnitrat zurückzuführen sein, welches sich in der Glühhitze zu Kaliumnitrit zersetzt hatte, das nun dem Wasser alkalische Reaktion erteilte.

Und tatsächlich bestätigte das Experiment unsere Vermutung: in den nicht geglühten Präparaten konnte Salpetersäure als Ammoniak und aufserdem Kalium nachgewiesen werden; so war es uns nicht einmal gelungen, trotz des sorgfältigsten Auswaschens das Kalium aus den Präparaten zu entfernen und wir haben auch später niemals ohne lange fortgesetztes Auswaschen und dadurch bewirkte Zerestzung ein Präparat erhalten, dessen Glührückstand an Wasser nicht alkalische Reaktion[1] erteilt hätte.

---

[1] Deichler berichtet zwar auch über Präparate, die nach der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure noch Kalium enthielten, gibt aber in einem Falle l. c. S. 101, eine auf 100.30 % stimmende Analyse (gef. 4.2 % O, 87.6 % Bi_2O_3, 6.0 % K_2O, 2.5 % H_2O) an, ohne den nach unseren Untersuchungen unbedingt vorhanden gewesenen Salpetersäuregehalt irgendwie zu berücksichtigen.

6.0 % K_2O würde aber noch etwa 9 % HNO_3 erfordern; hieraus folgt, dafs die Sauerstoffbestimmungen Deichlers mit dem gleichen Fehler behaftet sind, wie unsere auch: Die Menge des aus Kaliumnitrat und Salzsäure entwickelten Chlors ist mitbestimmt worden.

Obwohl Deichler sich an dieser Stelle nicht über die Herkunft des Kaliums äufsert, ist aus seinen übrigen Bemerkungen und aus seiner Tabelle, l. c. S. 102, zu schliefsen, dafs er sein Präparat für noch mit „wismutsaurem

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, ein von allen Verunreinigungen freies Präparat durch Auswaschen [1] der von überschüssiger Salpetersäure bereits befreiten scharlachrotgefärbten Produkte darzustellen.

Als wir nun auf ein trockenes Präparat im NEUBAUER-Tiegel fortwährend neue Mengen Wasser von gewöhnlicher Temperatur gossen und nach kurzer Einwirkung absaugten, ging wieder ein fein verteilter, gelb gefärbter Körper mit dem Waschwasser durch. Wir unterbrachen daher das Auswaschen, saugten rasch die letzten Spuren Wasser ab und führten das fast trockene Pulver auf Filtrierpapier über: hierbei veränderte die Substanz ganz plötzlich ihre Farbe und flofs förmlich auseinander, während sich deutlich sichtbare, stark nach Ozon riechende Gasblasen entwickelten. Schliefslich lag ein orangegelbgefärbtes Produkt vor, das seine Farbe nun nicht mehr änderte.

Nachdem wir auf diesen Vorgang, der mit einer langsamen Explosion verglichen werden kann, aufmerksam geworden waren, haben wir ihn bei der Neudarstellung von hochoxydierten Produkten sowohl vor, als auch nach der Behandlung mit Salpetersäure, fast stets in mehr oder minder starkem Grade, beobachten können.[2]

Diese Präparate (33—36) stellten Gemische von Wismutperoxyden mit Wasser und immer noch Spuren von Kaliumnitrat dar und besafsen einen Gehalt von 3.13—4.82 % O, 89.69—90.30% Bi_2O_3 und 4.90—6.2 % H_2O.

Fafst man die Analysenresultate der Präparate 23—36 zusammen und sieht man dabei einmal von den, durch den geringen

---

Kalium" verunreinigt hält, das der kurzen Behandlung mit Salpetersäure ohne Zersetzung widerstanden habe.

Wenn nun aber das „wismutsaure Kalium" wirklich durch eine solche Beständigkeit ausgezeichnet wäre, sollte dann seine Isolierung bisher allen Forschern unmöglich geblieben sein?

Unsere Untersuchungen führen zu anderen Ansichten, und wir glauben wohl, dafs DEICHLER in allen seinen Präparaten Kaliumnitrat hätte auffinden müssen, wenn er nur einmal einen derartigen Versuch angestellt hätte!

[1] Da das Kaliumnitrat wieder äufserst fest an den Substanzen haftet, mufs das Auswaschen unbedingt sehr lange fortgesetzt werden.

[2] Aufserdem fanden wir noch, dafs in ähnlicher Weise der Farbenumschlag von Rot in Gelb und eine ozonreiche Gasentwickelung, wenn auch nicht in so augenfälliger Weise von dem Zerfliefsen des Produktes begleitet, eintritt, wenn man die scharlachrotgefärbten Peroxyde unnötig lange mit heifser konzentrierter Salpetersäure wäscht.

Kaliumnitratgehalt unbedingt vorhandenen Analysenfehlern ab, so scheinen sie auf Produkte hinzuweisen, die sicher niemals zu der sogen. „Wismutsäure" gerechnet werden können, sondern sich eher dem sogen. „Wismuttetroxyddihydrat" nähern.

So drängte sich uns die Frage auf, ob nicht diese „Verbindung" nach der Vorschrift DEICHLERS[1] zu isolieren wäre; dies würde nicht allein deshalb interessant gewesen sein, weil wir die sogen. „Wismutsäure" nicht hatten gewinnen können, sondern auch weil SCHRADER[2], dessen Arbeit wir in vielen Beziehuugen für sehr zuverlässig halten, das „$Bi_2O_4.2H_2O$" für das einzige in einheitlicher Zusammensetzung isolierbare Peroxyd gehalten hat.

Aber schon die Analysenresultate SCHRADERS und DEICHLERS können lediglich beweisen, dafs es nicht gerade sehr leicht ist, während der fortschreitenden Zersetzung immer denselben Körper von bestimmter Zusammensetzung zu isolieren, und dafs es als etwas verfrüht erscheinen mufs, von einer „Verbindung $Bi_2O_4.2H_2O$" zu sprechen; mit dieser Auffassung stehen unsere Resultate, die wir bei dem Arbeiten nach DEICHLER-SCHRADER erhielten, durchaus im Einklang. (Versuch 37—46.)

Die Präparate waren teils frei von Kaliumnitrat, teils mit diesem verunreinigt; auch mufs es unbestritten bleiben, dafs man zufällig ein so zusammengesetztes Produkt unter die Hände bekommt (Versuch 43 und 44). Im allgemeinen kann man aber aus den Resultaten nur das eine ableiten, dafs es ganz dem Zufall überlassen bleibt, welches Zersetzungsprodukt man erhält, da es kein Mittel giebt, welches die Bildung des „Wismuttetroxyddihydrats" anzeigt.[3]

Die Tatsache, dafs gerade das „Wismuttetroxyddihydrat" eine solch grofse Bedeutung erlangt hat, während kein anderes Produkt aus der grofsen Klasse der Wismutperoxyde, für das man mit gleichem Rechte irgendeine beliebige andere Hydratformel leicht aufstellen könnte, mit der gleichen Auszeichnung bedacht worden ist, dürfte nur auf den Umstand zurückzuführen sein, dafs SCHRADER, der ja keine Bestimmungen das aktiven Sauerstoffes ausführen konnte, alle gelbgefärbten Produkte für „$Bi_2O_4.2H_2O$" gehalten hat.

Wenn wir also, dem Beispiele der älteren Forscher folgend den

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **20**, 108 u. 109.

[2] Inaugural-Dissertation, Göttingen 1861.

[3] Schliefslich ist es ja möglich, dafs man, wie DEICHLER „empirisch und durch Übung" vielleicht eine gewisse Festigkeit darin erlangen kann, gerade einen so zusammengesetzten Körper zu isolieren; uns ist es eben nicht gelungen!

Präparaten 43 und 44 die Konstitutionsformel „$Bi_2O_4.2H_2O$“ zuerteilen wollten, müfsten wir auch den übrigen Produkten nach unseren Analysen die verschiedensten Formeln zuschreiben, wie das ja schon von anderer Seite geschehen ist;[1] ein derartiges Vorgehen halten wir aber natürlich für unangebracht, zumal die Einführung inhalts- und sinnloser Formeln für Produkte, die niemals unter allen Umständen in gleicher Reinheit erhalten werden, mit den Zwecken unserer Arbeit, Klarheit in dem Gebiete der Wismutperoxyde zu schaffen, nicht vereinbar ist!

Bemerkenswert ist, dafs diesen gelbgefärbten Zersetzungsprodukten der sogen. „Wismutsäure“ absolut keine sauern Eigenschaften mehr zukommen sollen, wenigstens sind noch niemals Salze dieser Produkte beschrieben worden, während ARPPE[2], ANDRÉ[3], HOFMANN[4], und JACQUELIN[5] unter besonderen Bedingungen salzartige Verbindungen aus der sogen. „Wismutsäure“ erhalten zu haben glaubten.[6]

Wir haben Versuche (hier mitgeteilt 47 und 48) ausgeführt, um zu sehen, wie sich die zuletzt angeführten rot- und gelbgefärbten Wismutperoxyde gegen Kalilauge verhalten und analytisch und durch besondere Versuche konstatiert, dafs hier keine Salzbildung, sondern nur eine tiefgreifende Zersetzung stattfindet: die schwerlöslichen Ausgangsprodukte liefsen sich nicht zurückbilden und ein bedeutender Verlust an aktivem Sauerstoff war eingetreten.

Ähnliche unter Sauerstoffverluste erfolgende Zersetzungen sind auch bei dem Erhitzen der mittels Salpetersäure isolierten Präparate zu beobachten.

Die älteren Forscher, wie z. B. MUIR[7] nahmen an, dafs die bei 100° getrocknete, sogen. „Wismutsäure“ bei 120° in „Wismutpentoxyd Bi_2O_5“ und bei 250° in „Wismuttetroxyd Bi_2O_4“ überginge; LORCH[8] und DEICHLER[9] haben jedoch schon nachgewiesen,

[1] Vergl. DEICHLER, l. c. S. 101. 107 ff., welcher die unglaublichsten Formeln, wie $Bi_8O_{18}.6H_2O$ usw. aufstellt!

[2] *Pogg. Ann.* **64**, 237.

[3] *Compt. rend.* **91**, 860 u. **92**, 359.

[4] *Lieb. Ann.* **223**, 110.

[5] *Ann. Chim. Phys.* **66**, 113.

[6] Vergl. dagegen MUIR, *Chem. Soc. Journ.* **33**, 197.

[7] *Chem. Soc. Journ.* **39**, 22.

[8] l. c.

[9] l. c.

dafs bereits bei 100° Sauerstoffverlust eintritt und unsere Versuche (49—58) beweisen diese Tatsache.

Obwohl wir, wie wir ausdrücklich hervorheben möchten, die Ausgangsmaterialien nicht bis zur Gewichtskonstanz bei 120° erhitzt hatten, ergab sich doch ziemlich gleichmäfsig ein Sauerstoffverlust von ca. 3%.[1]

Nachdem somit nachgewiesen worden ist, dafs die für die sogen. „Wismutsäure" gehaltenen, wasserhaltigen Peroxyde schon bei geringer Temperaturerhöhung bedeutenden Sauerstoffverlust erleiden, ist es ausgeschlossen, dafs auf diese Weise jemals Anhydride, wie „Wismutpentoxyd" oder „Wismuttetroxyd", erhalten werden können, selbst wenn man wirklich von Körpern der Zusammensetzung „$HBiO_3$" bezw. „$Bi_2O_5.H_2O$" oder „$Bi_2O_4.2H_2O$" ausgegangen wäre.

Da aus der vorliegenden Untersuchung sich ergebende Resultat ist also folgendes: Durch Oxydation von Wismutverbindungen mittels Chlorgas bei Gegenwart von Kalilauge werden einheitlich zusammengesetzte Produkte nicht erhalten und ebenso können aus den Oxydationsprodukten unmöglich irgendwelche wohldefinierte chemische Verbindungen isoliert werden.

Experimenteller Teil.

Analytische Methoden.

Da sämtliche höheren Oxyde des Wismuts beim Glühen Wismutoxyd liefern, haben mit Ausnahme von Lorch[2] und Deichler[3] alle älteren Forscher der Sauerstoffgehalt aus dem Glühverluste berechnet; ziemlich alle diese Substanzen enthalten aber noch Wasser und fast immer Alkali, so dafs Lorch mit Recht direkte Sauerstoffbestimmungen verlangt und, wie nach ihm Deichler, verschiedene Methoden angewandt hat.

Wir haben erkannt, dafs die schöne und einfache Bunsensche Methode auch hier die besten Resultate liefert, und haben daher die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in dem für den vorliegenden

[1] Später hoffen wir, mitteilen zu können, wie sich die scharlachrotgefärbten Peroxyde beim Erhitzen auf einzelne Temperaturen bis zum konstanten Gewichte verhalten.

[2] Inaugural-Dissertation, München 1893.

[3] *Z. anorg. Chem.* 20, 81.

Zweck modifizierten Apparate[1] ausgeführt und das in der Vorlage ausgeschiedene Jod mit genau eingestellter und ständig kontrollierter $n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Die Wasserbestimmungen wurden in der bei organischen Elementaranalysen üblichen Art ausgeführt.

Zur Bestimmung des Wismuts konnten wir bei den wenigen, alkalifreien Produkten das bei den Wasserbestimmungen zurückbleibende Wismutoxyd verwenden; wir haben das aber nur in einigen, wenigen Fällen getan und dann noch den Wismutgehalt nach der zweiten Methode kontrolliert, die darin bestand, dafs das aus der salzsauren Lösung gefällte Schwefelwismut in bekannter Weise in Wismutoxyd übergeführt wurde.

Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat vom Schwefelwismut enthielt das Alkali, das wir, wie üblich, als neutrales Sulfat bestimmten.

I. Die Oxydation von Wismutverbindungen durch gasförmiges Chlor bei Gegenwart von Kalilauge.

Nr. 1. Als in siedende Kalilauge[2] vom spez. Gew. 1.38, in der 150 g frisch gefälltes, basisches Wismuthydroxyd suspendiert waren, ein lebhafter Chlorstrom[3] eingeleitet wurde, färbte sich die Suspension bald grünlichgelb, dann bräunlich und schliefslich dunkelrotbraun, um nun seine Farbe

[1] Da die Wismutperoxyde von Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt werden, wurde das Zersetzungskölbchen durch einen kurzen Gummischlauch luftdicht mit einem einerseits hohlen Glasstücke verbunden, an das das Chlorableitungsrohr angeschmolzen war, und durch das ein kleiner, mit Glashahn versehener Tropftrichter bis beinahe auf den Boden des Kölbchens reichte; aus dem Tropftrichter liefsen wir, nachdem die Substanz eingebracht und der Apparat vorschriftsmäfsig zusammengesetzt war, die Salzsäure zufliefsen, so dafs nicht die geringste Spur von Chlor verloren gehen konnte.

Bei den einzelnen Präparaten fanden wir nun aber sehr erhebliche Differenzen im Sauerstoffgehalte gegenüber den nach den Angaben älterer Forscher berechneten Mengen; wir haben daher eine grofse Anzahl von Kontrollanalysen in dem von Carl Friedheim u. Richard Jos. Meyer, *Z. anorg. Chem.* 1, 419, konstruierten, sehr brauchbaren Apparate ausgeführt und nach beendeter Reaktion Wasserdampf durch die Flüssigkeit geblasen, aber aus der Übereinstimmung der Resultate ersehen, dafs das Chlor auch in dem einfachen Bunsenschen Apparate quantitativ ausgetrieben wird.

[2] Bereitet aus 500 g KOH.

[3] Um einen regulierbaren Gasstrom zu erhalten, entwickelten wir das Chlor im Kippschen Apparate aus Chlorkalkwürfeln und Salzsäure; das Gas wurde in üblicher Weise gewaschen und getrocknet.

nicht mehr zu verändern.[1] Nach dem Abgiefsen der Lauge dekantierten wir das Produkt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und versuchten dann, es auf einem Filter quantitativ auszuwaschen; eine Reaktion auf irgendwelche Chlorverbindungen war schon nach verhältnismäfsig kurzer Zeit nicht mehr nachzuweisen, aber das Waschwasser reagierte selbst noch nach 4 Wochen alkalisch.[2]

Nach vierwöchentlichem Auswaschen wurde das Produkt im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet[3] und stellte dann ein schweres, amorphes Pulver dar, das eine etwas hellere Färbung angenommen hatte, sich schon bei der Betrachtung unter dem Mikroskope als unhomogen erwies und nach der qualitativen Analyse als ein wasser- und kaliumhaltiges, chlorfreies Gemenge von niederen und höheren Wismutoxyden anzusehen war.

Die Bestimmungen des aktiven Sauerstoffes:

1. 1.2328 g: 30.9 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.00 % O,
2. 0.6450 g: 15.3 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.9 % O

zeigten, dafs die Oxydation nicht sehr weitgehend erfolgt war; immerhin liefs sich aber aus dem Präparate in ungefähr 20 % Ausbeute bei der Behandlung mit heifser, konzentrierter Salpetersäure ein gelbrotgefärbtes, schwerlösliches Produkt isolieren.

Nr. 2. Bei der Wiederholung des Versuches wurde ein bedeutend dunkler gefärbtes Präparat erhalten, das 4 Wochen lang erfolglos ausgewaschen nach dem Trocknen sich bei der mikroskopischen Untersuchung als unhomogen erwies und nach der qualitativen Analyse das gleiche Gemenge wie 1 darstellte.

Es besafs nach den Analysen:

3. 0.3810 g: 15.9 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.34 % O,
4. 0.3200 g: 13.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.25 % O

einen etwas höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff und lieferte infolgedessen bei der Behandlung mit heifser, konzentrierter Salpetersäure auch in besserer Ausbeute von ungefähr 40 % einen schwerlöslichen, diesmal aber rotgelb gefärbten Körper.

Nr. 3. Bei der abermaligen Wiederholung des Versuches stand das erhaltene, dunkelbraun gefärbte, durch Auswaschen vom Kalium nicht zu befreiende Oxydationsprodukt in seinem Gehalte an aktivem Sauerstoff.

5. 0.2573 g: 8.4 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.62 % O,
6. 0.4884 g: 14.1 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.30 % O

zwischen den beiden ersten Präparaten; es erwies sich unter dem Mikroskope als unhomogen, bei der qualitativen Untersuchung abermals als ein Gemenge

---

[1] Nach 1/2 stündigem Einleiten von Chlor veränderte sich die Farbe des Reaktionsproduktes nicht mehr, dagegen entwickelte sich aus der Flüssigkeit ein lebhafter Strom von Sauerstoff, dessen Auftreten an einer Probe des abgeleiteten Gases nachgewiesen werden konnte.

[2] In gleicher Weise, wie Wasser von gewöhnlicher Temperatur, versagten auch die von Deichler, *Z. anorg. Chem.* **20**, 106, empfohlenen Reinigungsmittel: Eiswasser, sowie absoluter Alkohol.

[3] In dieser Weise wurden alle Produkte zur Analyse vorbereitet.

und lieferte bei der Einwirkung von heifser, konzentrierter Salpetersäure in einer Ausbeute von nicht ganz 40 % einen gelbrot gefärbten schwerlöslichen Körper.

Nr. 4. 150 g Wismutoxyd, aus basischem Wismutnitrat selbst bereitet, wurden in Kalilauge vom spez. Gew. 1.38 [1] suspendiert und wie oben mit Chlor behandelt; das dunkelrotbraungefärbte Oxydationsprodukt konnte durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch von allen Chlorverbindungen, aber nicht vom Alkali befreit werden, wurde durch die mikroskopische und qualitative Untersuchung abermals als Gemenge erkannt und besafs

7. 0.5621 g: 22.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.21 % O,
8. 0.8252 g: 32.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.10 % O

einen dem Präparate 2 vergleichbaren Gehalt an aktivem Sauerstoff.

Nr. 5. Bei der Wiederholung dieses Versuches zeigte das resultierende Produkt dieselben Eigenschaften, wie alle übrigen Präparate, unterschied sich aber von Präparat 4 durch einen etwas geringeren Gehalt an aktivem Sauerstoff.

9. 0.3925 g: 12.8 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.60 % O,
10. 0.2355 g: 8.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.72 % O

und durch etwas hellere Färbung.

Nr. 6. Der Versuch wurde noch einmal wiederholt; das jetzt erhaltene Produkt — chlorfrei, aber kalium- und wasserhaltig — besafs ziemlich denselben Sauerstoffgehalt

11. 0.2525 g: 9.3 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.95 % O,
12. 0.4260 g: 15.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.82 % O

wie Präparat 4, war aber dunkler gefärbt.

Bei der Einwirkung von heifser, konzentrierter Salpetersäure liefsen sich auch aus diesen drei Produkten schwerlösliche, gelb bis rot gefärbte Körper isolieren.

Nr. 7. Als 30 g basisches Wismutnitrat in Kalilauge [2] vom spez. Gew. 1.38 suspendiert und in beschriebener Weise mit Chlor behandelt wurden, resultierte unter ziemlich rasch verlaufender Oxydation ein helles, rotbraungefärbtes Gemisch, das mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch von Chlorverbindungen, aber nicht vom Alkali befreit werden konnte und nach der Analyse

13. 0.6003 g: 15.15 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.02 % O

nicht reich an aktivem Sauerstoff war.

Nr. 8. Die Wiederholung des Versuches lieferte ein nach dem Auswaschen hellbraungefärbtes Präparat von gleichen Eigenschaften, das wieder

14. 0.3052 g: 6.85 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.8 % O,
15. 0.4822 g: 10.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.74 % O,
16. 0.2850 g: 6.75 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.90 % O

nicht weitgehend oxydiert war, und wie das Präparat 7 eine geringe Menge

---

[1] Bereitet aus 500 g KOH.
[2] Bereitet aus 100 g KOH.

eines schwerlöslichen gelbrotgefärbten Produktes lieferte, als es kurze Zeit mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt wurde.

Nr. 9. 30 g Wismutoxychlorid, in siedender Kalilauge[1] vom spez. Gew. 1.38 durch Chlor oxydiert, lieferte ein gleichmäfsig dunkelrot gefärbtes Produkt, das nach vierwöchentlichem Auswaschen noch Alkali enthielt, der mikroskopischen und qualitativen Untersuchung nach ein Gemenge darstellte und folgende Analysenzahlen lieferte:

17. 0.5210 g: 19.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.99 % O,
18. 0.3299 g: 12.6 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.05 % O,
19. 0.6028 g: 23.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.05 % O.

Nr. 10. Bei der Wiederholung des Versuches wurde ein seinen Eigenschaften nach gleiches Präparat von hellerer Färbung und geringerem Sauerstoffgehalte

20. 0.5521 g: 12.4 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.80 % O,
21. 0.1242 g: 2.8 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.81 % O

erhalten.

Nr. 11. Ein neuer, unter gleichen Bedingungen wiederholter Versuch lieferte ein dem Präparate 9 an Aussehen ziemlich gleiches, nur etwas dunkler gefärbtes Gemisch, welches

22. 0.2538 g: 11.1 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.5 % O,
23. 0.1872 g: 8.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.63 % O,
24. 0.2038 g: 8.3 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.25 % O

sauerstoffreicher, als Präparat 9 war.

Konzentrierte heifse Salpetersäure wirkte mit Ausnahme der Ausbeute auf die drei letzten Präparate gleichmäfsig ein, indem — bei Präparat 9 und 11 in Ausbeute von ungefähr 40 %, bei Präparat 10, dagegen nur ungefähr 15 % — rotgelbgefärbte Produkte entstanden.

Nr. 12. Als nun eine gewogene Menge Wismutoxyd in der zwanzigfachen Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.40 suspendiert bei Siedehitze mit Chlor behandelt wurde, entstand fast direkt ein schön scharlachrotgefärbtes Produkt, welches durch Auswaschen nicht vom Alkali zu befreien war und bei dem Behandeln mit Wasser eine Zersetzung erlitt, indem plötzlich unter geringer Sauerstoffentwickelung ein gelbgefärbter Körper durchs Filter ging. Aus diesem Grunde wurde das Auswaschen beendet, das chlorfreie Gemisch getrocknet und später mit folgendem Resultate analysiert:

25. 0.5639 g: 35.6 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 5.05 % O,
26. 0.6950 g: 41.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.78 % O,
27. 0.5215 g: 0.4105 g Bi_2O_3 = 77.74 % Bi_2O_3,
28. 0.5215 g: 0.1063 g K_2SO_4 = 11.03 % K_2O,
29. 0.4200 g: 0.0206 g H_2O = 4.90 % H_2O.

Nr. 13. Bei der Wiederholung des Versuches kamen wir dadurch zu einem noch etwas günstigerem Resultate:

30. 0.1289 g: 8.7 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 5.4 % O,

---

[1] Bereitet aus 100 g KOH.

daſs wir das Auswaschen des etwas dunkler gefärbten Oxydationsproduktes unterbrachen, sowie die erste Spur des soeben erwähnten gelbgefärbten Körpers im Filtrat auftrat.

Beide Präparate lieferten in guter Ausbeute bei der Behandlung mit heiſser, konzentrierter Salpetersäure rotgefärbte Körper.

Nr. 14. Ein aus äuſseren Gründen vorzeitig abgebrochener Versuch, bei dem 30 g Wismutoxychlorid in der zwanzigfachen Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.40 suspendiert und mit Chlor behandelt wurde, liefert ein bedeutend heller rotgefärbtes Produkt, welches schon nach der mikroskopischen Betrachtung total unhomogen und auch nach tagelangem Auswaschen noch chlorhaltig war, so daſs von einer Analyse Abstand genommen wurde.

Nr. 15. Bei der vollständigen Durchführung des Versuches lag nach dem Auswaschen ein chlorfreies, aber noch Kalium enthaltendes Präparat von dunkelroter Farbe vor, welches bei der mikroskopischen Betrachtung als das am meisten einheitliche Produkt erschien, obwohl es sich durch Auswaschen auch nicht zu einem konstanten Alkaligehalt bringen lieſs. Das Produkt besaſs

31. 0.2576 g: 13.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.2 % O,
32. 0.1220 g: 7.8 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.6 % O,
33. 0.5008 g: 25.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.99 % O

einen ziemlich groſsen Gehalt an aktivem Sauerstoff und lieferte mit heiſser, konzentrierter Salpetersäure den schon mehrfach erwähnten rotgelbgefärbten Körper.

Nr. 16. Bei den nun folgenden Versuchen wurden bisher noch nicht in Anwendung gebrachte Bedingungen, die ebenfalls hochoxydierte Produkte liefern, eingehalten:

In 300 g siedende Kalilauge vom spez. Gew. 1.40 leiteten wir einen lebhaften Chlorstrom ein und fügten unter Umrühren eine Lösung von 5 g Wismut in der gerade notwendigen Menge Salpetersäure tropfenweise hinzu. Unter lebhafter Reaktion bildete sich sofort ein scharlachrotgefärbter Körper, der wieder durch Auswaschen zwar von Chlor, aber nicht von Kalium befreit werden konnte und folgende Analysenzahlen lieferte:

34. 0.6549 g: 40.2 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.91 % O,
35. 0.4912 g: 0.3708 g Bi_2O_3 = 75.48 % Bi_2O_3,
36. 0.4912 g: 0.1285 g K_2SO_4 = 14.15 % K_2O,
37. 0.6004 g: 0.0342 g H_2O = 5.69 % H_2O.

Nr. 17. Der Versuch wurde mit einer Lösung von 5 g Wismutoxyd in Salpetersäure wiederholt und führte zu einem gleichgefärbten, chlorfreien, aber kaliumhaltigen Präparat, das folgende Analysenzahlen lieferte:

38. 0.1352 g: 7.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.43 % O,
39. 0.2460 g: 13.2 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.29 % O.

Die Ausbeute an dem durch heiſse konzentrierte Salpetersäure gewonnenen rotgefärbten Peroxyde war wesentlich besser und betrug speziell bei dem Präparate 17: 50 %.

Als verdünntere Kalilauge[1] — bis zum spez. Gew. 1.30 — in grofsem Überschusse angewandt wurde, erhielten wir folgende Resultate:

Nr. 18. 5 g Wismutoxyd, in der zwanzigfachen Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.2 suspendiert und mit Chlor behandelt, lieferten schon nach 5 Minuten ein dunkelbraungefärbtes, nach dem Auswaschen chlorfreies, aber kaliumhaltiges, unhomogenes Gemisch, das

40. 0.2893 g: 2.5 ccm $n/10 \cdot Na_2S_2O_3$ = 0.7 % O

einen geringen Sauerstoffgehalt besafs und von heifser konzentrierter Salpetersäure glatt aufgelöst wurde.

Nr. 19. Der Versuch wurde mit 5 g Wismutoxyd, in der 40 fachen Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.2 wiederholt: das braungefärbte, total unhomogene Oxydationsprodukt löste sich in heifser konzentrierter Salpetersäure ohne Rückstand auf.

Nr. 20. 5 g Wismutoxyd mit 100 g Kalilauge, vom spez. Gew. 1.28 durch Chlor oxydiert, lieferte ein braungefärbtes unhomogenes, in heifser konzentrierter Salpetersäure glatt lösliches Gemisch.

Nr. 21. Als 5 g basisches Wismuthydroxyd mit 250 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.28 übergossen und mit Chlor oxydiert wurden, erhielten wir ein unhomogenes, braungefärbtes, in heifser Salpetersäure total lösliches Produkt.

Nr. 22. 5 g Wismutoxyd in 600 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.28 suspendiert und mit Chlor behandelt, lieferten wieder ein dunkelbraungefärbtes, in heifser konzentrierter Salpetersäure ohne Rückstand lösliches Produkt, das ebenso unhomogen war, als die anderen Präparate!

II. Versuche zur Darstellung der sogen. „Wismutsäure."

Bei den Versuchen, aus den soeben beschriebenen Gemischen die sogenannte „Wismutsäure" darzustellen, gossen wir chlorfreie, konzentrierte, bis zum Sieden erhitzte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4[2] auf die kaliumhaltigen Oxydationsprodukte und erhielten das Gemenge so lange im Sieden, bis das ständig umgerührte Reaktionsprodukt eine einheitliche Farbe angenommen hatte; dann wurde rasch abgekühlt und so konnte, da hierbei die anfangs reichliche Sauerstoffentwicklung bald nachliefs, das scharlachrot gefärbte Pulver leicht von der Säure befreit werden[3]

---

[1] Selbstverständlich haben wir bei diesen Versuchen nach Möglichkeit dafür gesorgt, dafs die Konzentration der Lauge während der Oxydation nicht wesentlich zunahm.

[2] Deichler, l. c., macht über die Stärke der von ihm verwandten Salpetersäure leider nur bei der Darstellung des „Wismuttetroxyddihydrates" bestimmte Angaben!

[3] Da wir konstatiert hatten, dafs die Abscheidung von basischen Salzen sich nur durch ganz systematisches Auswaschen verhindern läfst, verwandten wir auf das Auswaschen mit Salpetersäure von zunehmender Verdünnung besonders grofse Sorgfalt und bewerkstelligten diese Operation teils in dem

Nach dem Abkühlen gossen wir zunächst die Säure ab, gaben dann dreimal Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 auf das Produkt und wuschen weiter mit ganz systematisch verdünnter Salpetersäure aus, deren letzte Spuren schliefslich mit Wasser entfernt wurden.

Die so erhaltenen rotgefärbten Produkte wurden wieder im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und mit folgendem Resultate analysiert:

Nr. 23. 41. 0.4950 g: 26 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.28 % O.
42. 1.2558 g: 1.1336 g Bi_2O_3 = 90.27 % Bi_2O_3.
43. 2.0930 g: 0.1045 g H_2O = 4.99 % H_2O.
Nr. 24. 44. 0.6136 g: 31.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.11 % O.
45. 1.2300 g: 1.1124 g Bi_2O_3 = 90.44 % Bi_2O_3.
46. 0.9225 g: 0.0366 g H_2O = 3.97 % H_2O.
Nr. 25. 47. 0.4810 g: 24.2 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.02 % O.
48. 0.9095 g: 0.8296 g Bi_2O_3 = 91.21 % Bi_2O_3.
49. 1.5158 g: 0.0588 g H_2O = 3.87 % H_2O.
Nr. 26. 50. 0.5000 g: 28.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.48 % O.
51. 0.1478 g: 0.1333 g Bi_2O_3 = 90.20 % Bi_2O_3.
52. 0.6449 g: 0.0239 g H_2O = 3.70 % H_2O.
Nr. 27. 53. 0.2043 g: 10.9 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.36 % O.
54. 1.2898 g: 1.1732 g Bi_2O_3 = 90.95 % Bi_2O_3.
55. 0.7493 g: 0.0262 g H_2O = 3.50 % H_2O.
Nr. 28. 56. 0.2898 g: 14.7 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.06 % O.
57. 0.4955 g: 0.4494 g Bi_2O_3 = 90.70 % Bi_2O_3.
58. 0.9910 g: 0.0358 g H_2O = 3.62 % H_2O.
Nr. 29. 59. 0.5535 g: 28.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.04 % O.
60. 0.9827 g: 0.8982 g Bi_2O_3 = 91.40 % Bi_2O_3.
61. 1.0425 g: 0.0365 g H_2O = 3.5 % H_2O.
Nr. 30. 62. 0.2477 g: 12.85 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.15 % O.
63. 0.1844 g: 0.1676 g Bi_2O_3 = 90.90 % Bi_2O_3.
64. 0.8253 g: 0.0248 g H_2O = 3.00 % H_2O.
Nr. 31. 65. 0.2182 g: 11.3 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.14 % O.
66. 0.2040 g: 0.1834 g Bi_2O_3 = 89.92 % Bi_2O_3.
67. 0.5007 g: 0.0180 g H_2O = 3.60 % H_2O.
Nr. 32. 68. 0.1990 g: 9.9 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.00 % O.
69. 0.2309 g: 0.2197 g Bi_2O_3 = 90.80 % Bi_2O_3.
70. 1.2585 g: 0.0503 g H_2O = 4.00 % H_2O.

Da es sich durch besondere Versuche, wie im allgemeinen Teile bereits erwähnt wurde, hatte konstatieren lassen, dafs alle diese Präparate durch Kaliumnitrat verunreinigt waren, versuchten wir

Kölbchen oder in der Porzellanschale, welche zur Darstellung des Präparates diente, teils auf einem Platintiegel nach Neubauer, welcher uns auch in diesen Fällen hervorragend gute Dienste geleistet hat, da er eine sehr schnelle Entfernung der Säure ermöglicht.

durch besonders lange fortgesetztes Auswaschen der von überschüssiger Salpetersäure befreiten, scharlachrotgefärbten Produkte zu kaliumnitratfreien Präparaten zu gelangen, beobachteten aber hierbei die geschilderte merkwürdige Bildung von orangegelb gefärbten Körpern. Diese wurden nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd schon bei der mikroskopischen Untersuchung als unhomogen, bei der qualitativen Analyse als Gemische von Wismutperoxyden mit Spuren von Kaliumnitrat und Wasser erkannt und mit folgendem Resultate quantitativ analysiert.

Nr. 33. 71. 0.4232 g: 25.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.82 % O.
72. 0.5340 g: 0.4808 g Bi_2O_3 = 90.03 % Bi_2O_3.
73. 1.2015 g: 0.0589 g H_2O = 4.90 % H_2O.
Nr. 34. 74. 0.7056 g: 35.7 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.05 % O.
75. 0.5666 g: 0.5116 g Bi_2O_3 = 90.30 % Bi_2O_3.
76. 0.7366 g: 0.0371 g H_2O = 5.03 % H_2O.
Nr. 35. 77. 0.4280 g: 20.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.74 % O.
78. 0.7004 g: 0.6303 g Bi_2O_3 = 89.99 % Bi_2O_3.
79. 1.8677 g: 0.1158 g H_2O = 6.20 % H_2O.
Nr. 36. 80. 0.2760 g: 10.8 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.13 % O.
81. 0.6401 g: 0.5741 g Bi_2O_3 = 89.69 % Bi_2O_3.
82. 0.8754 g: 0.0527 g H_2O = 6.02 % H_2O.

III. Versuche zur Darstellung des sogen. „Wismuttetroxyddihydrats".

Da alle diese Analysen beweisen, dafs hier niemals eine einheitliche chemische Verbindung, wie die sogenannte „Wismutsäure" vorlag, versuchten wir durch Zersetzung der höher oxydierten Produkte mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 nach Deichlers Vorschrift zu dem sogenannten „Wismuttetroxyddihydrat" zu gelangen.

Zu diesem Zwecke liefsen wir auf das Präparat Nr. 12 in drei Portionen heifse Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 einwirken und bereiteten die erhaltenen Produkte in beschriebener Weise zur Analyse vor.

Nr. 37. Als 5 g des Ausgangsmateriales 1/4 Stunde lang im Erlenmeyerkölbchen mit der 10 fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 gekocht wurden, bildete sich unter anfangs lebhafter Sauerstoffentwickelung ein gelbgefärbtes Pulver: Das erste von Kaliumnitrat freie Peroxyd von folgender Zusammensetzung:

83. 0.6274 g: 21.2 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.70 % O.
84. 0.5401 g: 0.5013 g Bi_2O_3 = 92.90 % Bi_2O_3.
85. 0.8270 g: 0.0372 g H_2O = 4.50 % H_2O.

[1] *Z. anorg. Chem.* **20**, 108 u. 108.

Nr. 38. 10 g Ausgangsmaterial wurden mit 100 g kochender Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 übergossen, kurz aufgekocht und von der Säure befreit; als das nun erhaltene Produkt mit frischer Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 $^1/_4$ Stunde bei Wasserbadtemperatur erhalten war, resultierten 3 g eines gelbgefärbten amorphen kaliumfreien Produktes, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

86. 0 4142 g: 10.2 ccm $n/10\text{-}Na_2S_2O_3$ = 1.97 % O,
87. 0.6022 g: 0.5632 g Bi_2O_3 = 93.52 % Bi_2O_3,
88. 0.9030 g: 0.0406 g H_2O = 4.49 % H_2O.

Nr. 39. 10 g Ausgangsmaterial mit 100 ccm der kochenden Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 übergossen und mit dieser 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, lieferten 5 g eines gelbgefärbten, wieder Spuren von Kaliumnitrat enthaltenden Produktes:

89. 0.3298 g: 15.5 ccm $n/10\text{-}Na_2S_2O_3$ = 3.76 % O,
90. 0.5120 g: 0.4676 g Bi_2O_3 = 91.32 % Bi_2O_3.

Nr. 40. Die Wiederholung des Versuches Nr. 37 lieferte ein kaliumnitratfreies Präparat folgender Zusammensetzung:

91. 0.2503 g: 6.4 ccm $n/10\text{-}Na_2S_2O_3$ = 2.04 % O,
92. 0.4888 g: 0.4527 g Bi_2O_3 = 92.93 % Bi_2O_3,
93. 0.3567 g: 0.0189 g H_2O = 5.30 % H_2O.

Nr. 41. Das Ausgangsmaterial mit der 30 fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3 einen Tag bei Wasserbadtemperatur stehen gelassen, lieferte ein Produkt mit 2.7 % aktivem Sauerstoff.

94. 0.0821 g: 2.8 ccm $n/10\text{-}Na_2S_2O_3$ = 2.7 %.

Nr. 42. Bei der Wiederholung des Versuches erhielten wir in Ausbeute von ungefähr 25 % ein gelbgefärbtes, wieder kaliumnitrathaltiges Präparat von folgender Zusammensetzung:

95. 0.7436 g: 27.0 ccm $n/10\text{-}Na_2S_2O_3$ = 2.9 % O,
96. 0.1845 g: 0.1697 g Bi_2O_3 = 92.0 % Bi_2O_3,
97. 0.5000 g: 0.0240 g H_2O = 4.8 % H_2O.

Nr. 43. Das vom Versuche Nr. 13 stammende, kaliumhaltige Oxydationsprodukt kochten wir kurz mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 auf und wuschen das entstandene rotgefärbte Zwischenprodukt mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Kaliumnitrats, ohne Rücksicht auf die Bildung des mit gelber Farbe durch das Filter gehenden Körpers oder auf die ozonreiche Sauerstoffentwickelung zu nehmen. Auf diese Weise wurde ein gelbgefärbtes Präparat von folgender Zusammensetzung erhalten:

98. 0.4280 g: 20.0 ccm $n/10\text{-}Na_2S_2O_3$ = 3.74 % O,
99. 0.7000 g: 0.6303 g Bi_2O_3 = 89.99 % Bi_2O_3,
100. 0.9805 g: 0.0606 g H_2O = 6.20 % H_2O.

Nr. 44. Bei der Wiederholung des Versuches wurde ein gelbgefärbtes Produkt von folgender Zusammensetzung gewonnen:

101. 0.2760 g: 10.8 ccm $n/10\text{-}Na_2S_2O_3$ = 3.13 % O,
102. 0.6401 g: 0.5751 g Bi_2O_3 = 89.69 % Bi_2O_3,
103. 0.7772 g: 0.0559 g H_2O = 7.20 % H_2O.

Nr. 45. Nach der abermaligen Wiederholung des Versuches lag ein vollkommen anders zusammengesetztes, ebenfalls gelbgefärbtes Präparat vor:

104. 0.3592 g: 12.5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.78 % O,
105. 0.3721 g: 0.3423 g Bi_2O_3 = 92.00 % Bi_2O_3,
106. 0.8236 g: 0.0420 g H_2O = 5.10 % H_2O.

Nr. 46. Der Versuch wurde nochmals wiederholt und das hier gewonnene Produkt besafs folgende Zusammensetzung:

107. 0.2200 g: 6.8 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.47 % O,
108. 0.1000 g: 0.0933 g Bi_2O_3 = 93,30 % Bi_2O_3,
109. 0.9369 g: 0.0412 g H_2O = 4.40 % H_2O.

Von der Bildung des sogen. „Wismuttetroxydhydrats" konnte also keine Rede sein.

IV. Verhalten der Peroxyde gegen Kalilauge und beim Erhitzen.

Um zu sehen, wie sich sowohl die rot, als auch die gelbgefärbten, durch Einwirkung von Salpetersäure gewonnenen Wismutperoxyde gegen Kalilauge verhalten, liefsen wir bei gewöhnlicher Temperatur die 60fache Menge Kalilauge vom spez. Gew. 1.45 auf beide Arten einwirken: kein Präparat wurde anscheinend verändert, obwohl wir die Lauge ziemlich lange[1] einwirken liefsen. Als die Präparate nach dem Abgiefsen der Lauge durch Wasser gereinigt werden sollten, zeigte es sich, dafs das Alkali nur ganz allmählich und nur unter Zersetzung der Substanz entfernt werden konnte:

Nr. 47. Ein scharlachrotgefärbtes Peroxyd mit einem Gehalte von 4.13 % O lieferte ein Endprodukt:

110. 0.1523 g: 4.1 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2.15 % O.

Nr. 48. Ein gelbgefärbtes Peroxyd mit 3.13 % O lieferte ein Endprodukt:

111. 0.2083 g: 2.3 ccm n/10-Na_2S_2O = 0.88 % O.

Da das Waschwasser selbt noch nach Wochen alkalisch reagierte und der Gehalt an aktivem Sauerstoff ständig abnahm, war Salzbildung nicht eingetreten.[2]

---

[1] Bis zu 48 Stunden.

[2] Die Versuche wurden nun auch bei höherer Temperatur ausgeführt. Hierbei trat sofort eine Veränderung ein, indem die Produkte dunkelrote bis braunschwarze Farbe annahmen; die gewonnenen Präparate liefsen sich durch Auswaschen ebenfalls nicht vom anhängenden Kali befreien und waren in heifser Salpetersäure vom spez. Gew. 1.3—1.4 glatt löslich!

Die verschiedenen Ausgangsprodukte waren also sämtlich zu niedriger oxydierenden Substanzen zersetzt worden.

Zum Beweise dafür, dafs die durch Salpetersäure isolierten Peroxyde beim Erhitzen auf 120° Zersetzung unter Sauerstoffabgabe erleiden, seien folgende Versuche angeführt:

Die titrimetrischen Bestimmungen der frisch dargestellten, scharlachrotgefärbten Peroxyde hatten folgende Zahlen ergeben:

Nr. 49. 112. 0.4950 g: 26.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.28 % O,
Nr. 50. 113. 0.2592 g: 12.9 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.98 % O,
Nr. 51. 114. 0.5000 g: 26.65 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.27 % O,
Nr. 52. 115. 0.4323 g: 24.3 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 4.49 % O,
Nr. 53. 116. 0.2985 g: 14.9 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 3.99 % O.

Die nach dem Erhitzen auf 120° zurückbleibenden dunkelrotgefärbten Produkte lieferten nun aber folgende Resultate:

Nr. 54. Gewonnen aus Präparat Nr. 49.
117. 0.2326 g: 3.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.03 % O.
Nr. 55. Gewonnen aus Präparat Nr. 50.
118. 0.4320 g: 8.4 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.55 % O.
Nr. 56. Gewonnen aus Präparat Nr. 51.
119. 0.3728 g: 5.0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.07 % O.
Nr. 57. Gewonnen aus Präparat Nr. 52.
120. 0.3854 g: 6.8 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.44 % O.
Nr. 58. Gewonnen aus Präparat Nr. 53.
121. 0.2129 g: 3.8 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1.45 % O.

Den Herren F. Flury und L. Birckenbach, welche für die vorliegende Untersuchung eine Reihe von Analysen und zahlreiche Kontrollversuche ausgeführt haben, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der kgl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1905.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XIX.

Die Legierungen des Thalliums mit Kupfer und Aluminium.

Von

FR. DOERINCKEL.

Mit 2 Figuren im Text.

Über Thallium-Kupfer-Legierungen liegt bis jetzt nur eine Arbeit von CARSTANJEN[1] vor, nach der sich gleiche Äquivalente Thallium und Kupfer bei beginnender Weifsglut vereinigen. Er führte das Zusammenschmelzen unter Borax aus und erhielt ein Produkt von lichtmessinggelber Farbe, dessen Schnittflächen bald rötlich-gelbe Anlauffarben zeigten.

Zur Entscheidung der Frage, ob sich beide Metalle nur gegenseitig lösen, oder ob sie eine chemische Verbindung eingehen, untersuchte ich die Erscheinungen, welche bei der Abkühlung der Schmelze beider Metalle eintreten, nach der Methode der thermischen Analyse.[2]

Es wurden zu diesem Zweck je 20 g Substanz, deren Thalliumgehalt von 10 zu 10 % wuchs, im hessischen Tiegel vor dem Gebläse bis 1200° erhitzt. Um zu rasche Abkühlung zu vermeiden, hing der Tiegel in einem von Asbest umgebenen Tonzylinder. Zum Schutz gegen Oxydation wurde während des Erhitzens Kohlensäure eingeleitet und das Metall mit Kohlepulver bedeckt gehalten.

Die Temperatur wurde in derselben Weise gemessen und auf die Skala des Luftthermometers reduziert, wie VOGEL[3] in seiner Arbeit „Über Gold-Blei-Legierungen" angibt.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* 102 (1867), 65.

[2] TAMMANN, Über die Ermittelung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 308.

[3] *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 11.

Die Resultate sind in Tabelle 1 und Diagramm I zusammengefaſst.

Tabelle 1.

Gewichtsproz. Thallium	Temperatur des Beginns der Kristallisation in ° C	Temp. d. Haltepunkte in ° C	Zeitdauer der Haltepunkte in Sekunden	Temp. d. Haltepunkte in ° C	Zeitdauer der Haltepunkte in Sekunden
0	1082	—	—	—	—
10	1050	—	—	—	—
20	1004	960	40	—	—
30	968	953	90	—	—
40	—	960	110	—	—
50	—	956	70	303	20
60	—	962	60	300	40
70	—	962	50	302	70
80	—	962	40	301	90
90	—	959	20	302	110
100	311	—	—	—	

Fig. 1.

Man ersieht, das hier der Fall begrenzter Mischbarkeit der beiden flüssigen Metalle[1] beim Schmelzpunkt des Kupfers vorliegt und daſs sie eine chemische Verbindung nicht eingehen.

[1] Tammann, Über die Anwendung der thermischen Analyse III. *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 289.

Während der Abkühlung scheidet sich, wenn die Temperatur auf einen Punkt der Kurve *aB* kommt, reines Kupfer aus der Lösung aus, bis diese die Konzentration *B* erreicht hat. Kristallisiert aus dieser Lösung Kupfer aus, so bildet sich neben ihr noch ein thalliumreichere Lösung, deren Konzentration etwa 98.2 % Thallium beträgt.

Die Konzentration der kupferreichen Schmelze ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Kurve *aB* mit der Horizontalen *ABC* zu 34.2 % Thallium; aus der Zeitdauer der Kristallisation bei 959° findet man das Maximum derselben bei einer Kupferlösung von 36 % Thalliumgehalt. Die Konzentration, bei der dies Maximum liegt, ist gleich der an Kupfer gesättigten Lösung *B*. Die Konzentration dieser Lösung hat sich also in guter Übereinstimmung zweier Methoden im Mittel zu 35.1 % ergeben.

Zur Bestimmung der Konzentration der thalliumreichen Schmelze konnte ich mich nur einer Methode bedienen. Extrapoliert man aus den Werten der Zeitdauer der Kristallisation diejenige, bei der die Zeit Null wird, so findet man die Konzentration der thalliumreichen Lösung zu 98.2 %.

Die Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Metalle konnte nicht bestimmt werden, da der thermische Effekt der Entmischung zu gering ist. Die beiden Kurvenäste *Bb'* und *Cc'* werden sich bei einer höheren Temperatur vereinigen, von der an die beiden Metalle vollständig mischbar sind.

Nachdem durch Kristallisieren des Kupfers bei 959° die kupferreiche Schicht aufgezehrt ist, sinkt die Temperatur auf der Kurve *CD*, wobei sich etwas Kupfer ausscheidet, bis zum Punkte *D*, wo das Eutektikum erstarrt.

Der Schmelzpunkt des reinen Thalliums wurde zu 311° bestimmt. Durch Lösen von Kupfer wird also eine maximale Erniedrigung von 9° bedingt. Dementsprechend mufs die Existenz eines kleinen Kurvenstückes *DF* angenommen werden, auf dem sich Thallium primär ausscheidet. Der Haltepünkt bei 302° hätte bei allen Kupfer-Thalliumschmelzen wieder gefunden werden müssen, doch gelang es mir mit 20 g Substanz denselben nur bis zu 40 % Thallium zu verfolgen.

Die Resultate der thermischen Analyse wurden durch den mikroskopischen Befund bestätigt. Alle Reguli, auch der mit nur 1 % Tl, zeigten auf den Schliffflächen in dem roten Kupfer deutlich dunkelgraue Thalliumtröpfchen, deren Menge bis zu 40 % Thallium stets wuchs.

Diese Tröpfchen wurden deutlich sichtbar erst nach mehrstündigem Liegen an der Luft, oder wenn durch sehr rasches Schleifen eine starke Erhitzung stattgefunden hatte. Bei 40 % Thallium hatte sich eine zweite Schicht noch nicht gebildet, das fein verteilte Thallium war trotz seines hohen spezifischen Gewichtes nicht zu Boden gesunken. Die Schichtenbildung konnte durch Rühren bis kurz vor das Erstarren noch bei 50 % Thalliumgehalt verhindert werden.

Thallium bildet mit Kupfer keine Mischkristalle, denn auf den frischen Schliffflächen sieht man das Kupfer immer in der ihm eigentümlichen, roten Farbe glänzen. Die Angabe von CARSTANJEN über die gelbe Farbe bezieht sich auf thalliumhaltiges Kupfer, das längere Zeit an der Luft gelegen und sich mit einer Oxydschicht bedeckt hat.

Beim Zusammenschmelzen gleicher Äquivalente von Thallium und Aluminium unter Borax erhielt CARSTANJEN[1] eine zähe, nicht kristallinische, sehr weiche, zerreifsbare Legierung.

Die auf die gleiche Weise wie bei Thallium-Kupfer gewonnenen Resultate der thermischen Analyse der Thallium-Aluminiumlegierungen sind in Tabelle 2 und Diagramm II zusammengestellt.

Tabelle 2.

Gewichtsprozente Thallium	Temperatur des Beginns der Kristallisation in ° C	Temp. d. Haltepunkte in ° C	Zeitdauer der Kristallisat. in Sekunden	Temp. d. Haltepunkte in ° C	Zeitdauer der Kristallisation in Sekunden
0	654	—	—	—	—
10	—	654	260	—	—
20	—	652	230	—	—
30	—	649	200.	311	30
40	—	649	180	311	40
50	—	650	170	310	50
60	—	648	140	308	60
70	—	638	120	307	70
80	—	644	100	309	90
90	—	641	40	306	110
100	311	—	—	—	—

[1] *Journ. prakt. Chem.* **102** (1867), 65.

Diese Tabelle enthält die ersten Bestimmungen, die ich mit Hilfe der thermischen Analyse machte, daher möchte ich eine Erniedrigung des Aluminiumschmelzpunktes durch Thallium und umgekehrt eine Erniedrigung des Thalliumschmelzpunktes durch Aluminium nicht mit Sicherheit behaupten. Wenn diese beiden Metalle beim

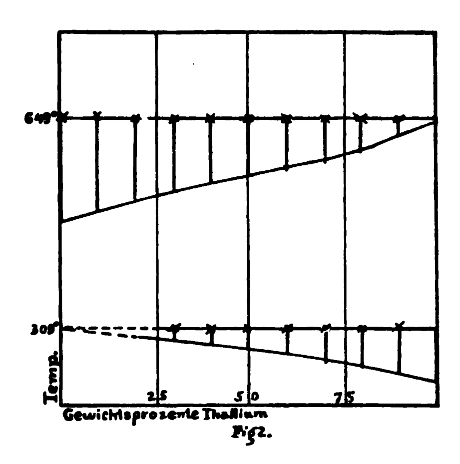


Fig. 2.

Schmelzpunkt des Aluminiums ineinander löslich sind, so kann diese Löslichkeit nur eine sehr geringe sein, denn die Analyse von der Aluminiumschicht des Regulus ergab nur eine Spur Thallium (nur schwache Gelbfärbung der Lösung auf Zusatz von Jodkalium) und in der Thalliumschicht konnte Aluminium nicht nachgewiesen werden. In Fig. 2. sind die Temperaturen der Haltepunkte und die dazugehörigen Zeiten der Kristallisation eingetragen.

Auf die Andeutung von Schmelzkurven, die den Kurven $aBb'c'CDF$ des Kupfer-Thalliumdiagramms analog sind, ist hier verzichtet worden. Dafs bei der relativ kleinen Menge von 20 g bei 10 % und 20 % Thallium ein Haltepunkt bei 309° nicht beobachtet wurde, erklärt sich dadurch, dafs die Lötstelle des Thermoelements vom Thallium zu weit entfernt war.

Bei der grofsen Differenz der spezifischen Gewichte beider Metalle geht natürlich die Bildung zweier zusammenhängender Schichten schnell vor sich, und man findet in jedem Regulus eine Aluminium- und eine Thalliumschicht.

Es hat sich also ergeben, dafs Thallium und Aluminium ineinander so gut wie gar nicht löslich sind, dagegen enthält die an Thallium gesättigte Kupferlösung bei 959° 35.1 % Thallium, die

thalliumreiche Schicht jedoch nur 1.8 % Kupfer. Weder Kupfer noch Aluminium bilden mit Thallium eine chemische Verbindung oder Mischkristalle.

Zum Schlufs sei mir gestattet, Herrn Professor TAMMANN für die Anregung zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1905.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XX.

Natrium-Aluminium-, Natrium-Magnesium- und Natrium-Zink-Legierungen.

Von

C. H. MATHEWSON.

Mit 3 Figuren im Text.

Versuche, welche zur Herstellung der Legierungen von Natrium mit Aluminium, Magnesium und Zink gemacht wurden, zeigten, dafs die gegenseitige Löslichkeit von flüssigem Natrium und den genannten flüssigen Metallen eine sehr begrenzte ist.

Da auf solche Fälle die von Herrn Prof. TAMMANN[1] ausgebildete Methode der thermischen Analyse noch nicht angewandt worden ist, habe ich die genannten Metallpaare in dieser Richtung untersucht.

Das Verfahren bei der Untersuchung der drei Legierungsgruppen war folgendes:

Das Gesamtgewicht je zweier Metalle betrug immer 25 g. Zum Schmelzen wurden unten zugeschmolzene Röhren aus schwerschmelzbarem Jenenser Glas (K-Ca) benutzt. Das Glas wurde besonders bei höheren Temperaturen (zwischen 500 und 800°) vom Natrium angegriffen, aber der dadurch verursachte Verlust an Natrium war unbedeutend, da die Einwirkung des Natriums sich nur auf die Oberfläche des Glases erstreckte. Geschmolzenes Aluminium und besonders Magnesium wirken auf Glas stärker als Natrium ein, so dafs nach der Schmelzung der Al und Mg-reichen Schmelzen die angegriffenen Glasröhren gewöhnlich sprangen. Natrium und Aluminium

[1] *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 303; 45 (1905), 24 und 47 (1905), 294.

oder Magnesium, welche 15 Minuten lang in einem Glasrohr auf 650° erhitzt worden waren, hatten nur geringe Spuren von Calcium aus dem Glase aufgenommen.

Alle Versuche wurden unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt; besonders wurde auf die unveränderte Stellung des Platin-Platinrhodium-Thermoelements in den Schmelzen geachtet. Die Schmelzen wurden regelmäfsig bis zur Erstarrung gerührt, und zwar die Na-Al und Na-Mg mit einem Eisendraht, die Na-Zn mit einem Glasrührer, weil Vorversuche die Aufnahme von etwa 1% Eisen bei Verwendung eines eisernen Rührers ergeben hatten.

Im Natrium konnten keine fremden Metalle nachgewiesen werden. Das verwandte Aluminium, Magnesium und Zink enthielten keine nachweisbaren Mengen anderer Metalle, quantitative Analysen ergaben: 99.7% Al, 99.9% Mg und 99.9% Zn.

I. Natrium-Aluminium.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Resultate, die man in Diagramm, Fig. 1, übersieht.

Tabelle 1.

Nr.	Gewichts-proz. Na (Abgewogen)	Gewichts-proz. Al (Abgewogen)	Temp. des 1. Haltepunkts in °C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunkts in °C	Zeit in Sek.
1	Reines Natrium		—	—	97.5	500
2	55.5	44.5	657	70	97.5	270
3	19.9	80.1	657	110	97.5	130
4	3.0	97.0	657	180	—*	—
5	Reines Aluminium		657	200	—	—

* Die dünne Natriumschicht, welche die Schmelze bedeckte, war zu weit von der Lötstelle des Thermoelements entfernt, um bei ihrer Kristallisation eine merkbare Wirkung auf das Thermoelement auszuüben.

Schmilzt man Natrium und Aluminium zusammen und läfst die gut durchgerührte Mischung abkühlen, so findet während der Abkühlung zweimal ein Halten der Temperatur statt, zuerst bei 657° und dann bei 97.5°, also bei den Schmelzpunkten der Aluminiums und Natriums. Dafs der Schmelzpunkt vom Natrium nicht durch Hinzufügen von Aluminium zum geschmolzenen Metall beeinflufst wird, haben auch schon HEYCOCK und NEVILLE festgestellt.

[1] Lowering of the felling point of Sodium by the addition of other metals. *Journ. Chem. Soc.* 55 (1889), 666.

Die gegenseitige Löslichkeit der geschmolzenen Metalle Natrium d Aluminium ist also beim Schmelzpunkt des Aluminiums auflend gering, ihr Betrag kann als zu gering nicht angegeben werden. eses Resultat wird durch die analytische Untersuchung der beiden hichten bestätigt. Wenn man ch gründlichem Umrühren der iden Schichten dieselbe sich trennen ſs und dann abkühlte, so konnte der in der Al-Schicht Natrium ch in der Na-Schicht Aluminium chgewiesen werden.

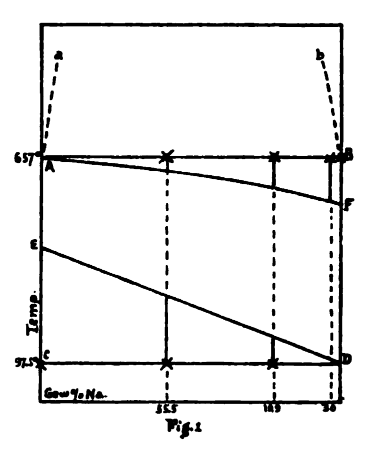


Fig. 1

Lieſs man dagegen unter Umhren abkühlen, so konnte in der ı-Schicht kein Aluminium nachwiesen werden, wohl aber ein nig Natrium in der Al-Schicht. eselbe wirkt auf Wasser, was mit n Angaben von Debray[1] überıstimmt, doch hat man es hier offenbar nur mit im Aluminium ıgeschlossenen Natriumtröpfchen zu tun.

Mit diesem Verhalten von geschmolzenem Aluminium zu geımolzenem Natrium stimmt die Tatsache überein, daſs die Zeitdauer r Kristallisation, welche durch die Kurven *AF* und *DE* (Fig. 1) in ›hängigkeit von der Gesamtzusammensetzung der Schmelzen darstellt wird, so verläuft, daſs die Werte der Kristallisationsdauer : die Temperatur 657° beim reinen Natrium und die für die mperatur 97.5° beim reinen Aluminium Null werden.

Natrium und Aluminium lösen sich also beim Schmelzpunkt des uminiums nicht in merklicher Menge ineinander. Der Verlauf r Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Metalle wurde nicht weiter rfolgt, so daſs keinerlei Anhaltspunkte über den Verlauf der beiden nktierten Kurven *aA* und *bB* vorliegen.

2. Natrium-Magnesium.

In Tabelle 2 und im Diagramm (Fig. 2) sind die den Abhlungskurven entnommenen Angaben zusammengestellt.

---

[1] Des alliages d'aluminium. *Compt. rend.* **43** (1856), 925.

Tabelle 2.

Nr.	Gewichts-proz. Na (Abgewog.)	Gewichts-proz. Mg (Abgewog.)	Temp. der Knicke	Temp. des 1. Haltepunkts in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunkts in ° C	Zeit in Sek.
1	Reines Natrium					97.5	500
2	75.6	24.4		638	40	97.5	360
3	48.6	51.4		638	70	97.5	240
4	35.5	64.5		640	90	97.5	190
5	21.3	78.7		640	115	97.5	120
6	12.1	87.9		638	120	97.5	70
7	4.7	95.3		636	130	97.5	30
8	2.7	98.3		638	140	—*	—
9	0.9	99.1	645°	638	70	—*	—
10	Reines Magnesium			650	145	—	—

* Die dünne Na-Schicht, welche die Schmelze bedeckte, war zu weit von der Lötstelle des Thermoelements entfernt, um bei ihrer Kristallisation eine merkbare Wirkung auf das Thermoelement auszuüben.

Durch Zusatz von Natrium wird der Schmelzpunkt des Magnesiums von 650° (C) bis auf 638° (B) erniedrigt. Der Gehalt des mit Natrium gesättigten Magnesiums wurde auf zwei Wegen in guter Übereinstimmung zu 2.0 % Na bestimmt:

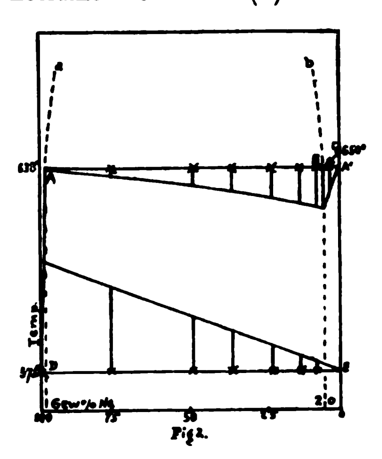


Fig. 1.

1. Legt man durch den Schmelzpunkt des Magnesiums und die Temperatur des Beginns der Kristallisation der Schmelze mit 0.9 % Na eine gerade Linie, so schneidet diese die eutektische Horizontale *AB* bei 2.1 % Na.

2. Stellt man die Zeitdauer der Kristallisation bei 638 % in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration dar, so findet man die maximale Zeitdauer der Kristallisation bei 1.9 % Na.

Hieraus ergibt sich die Konzentration des Punktes *B* im Mittel aus 2.1 und 1.9 zu 2.0 % Na.

Aus den Schmelzen von 0—2 % Na scheiden sich bei Wärmeentziehung zuerst Magnesiumkristalle aus, dann bildet sich noch eine zweite Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Punktes *A*. Aus

den Schmelzen der Konzentrationen von *A* bis *B* bilden sich dagegen zuerst zwei Flüssigkeiten und dann erst beginnt bei 638° die Ausscheidung von Magnesiumkristallen. Wenn durch diesen Vorgang die magnesiumreiche Flüssigkeit aufgezehrt ist, beginnt die Temperatur zu fallen und aus der natriumreichen Flüssigkeit scheidet sich das Magnesium während der Abkühlung bis zum Schmelzpunkt des Natriums in Form von schönen, hexagonalen Kristallen (sehr kleinen Säulen, Plättchen und Rhomboedern) so vollständig aus, dafs, nachdem sich diese Kristalle zu Boden gesenkt haben, im Natrium kein Magnesium nachweisbar ist.

Zur Bestimmung der Konzentration des Punktes *A* wurde die natriumreiche Schicht der Schmelze von der Gesamtkonzentration 48 % Na während der Abkühlung bis zur Kristallisation gründlich gerührt, und dann eine Magnesiumbestimmung in den obersten und untersten Teilen der Schicht ausgeführt; oben fanden sich 0.7 und unten wegen Saigerung 2.7 % Mg, während die Bestimmung des Magnesiums in der ganzen Natriumschicht 1.6 % ergab. Dementsprechend ist anzunehmen, dafs sich etwa 1.6 % Magnesium bei 657° in flüssigem Natrium lösen.

Wie erwähnt, kristallisiert das Magnesium aus seiner Lösung in Natrium in schönen, kleinen, hexagonalen Kristallen, die man von überschüssigem Natrium durch Alkohol leicht befreien kann.

3. Natrium-Zink.

Im Jahre 1811 haben GAY-LUSSAC und THÉNARD[1] die kurze Beschreibung einer Natrium-Zinklegierung mit 80 % Zn + 20 % Na veröffentlicht. Nach ihnen schmolz die Legierung ein wenig über dem Schmelzpunkt des Zinks war spröde, besafs eine graubläuliche Farbe und zersetzte sich nur langsam im Wasser, rasch aber in Säuren. Später haben RIETH und BEILSTEIN[2] dieselben Mengen von Zink und Natrium zusammengeschmolzen und die Legierung zur Darstellung des Zinkäthyls verwendet. Nach diesen soll es merkwürdigerweise notwendig sein, das Zink bis zur lebhaften Destillation zu erhitzen, weil erst bei dieser Temperatur dasselbe sich mit dem Natrium vereinigen soll. In einer späteren Mitteilung machten RIETH und BEILSTEIN[3] auf eine schön kristallisierte Legierung mit 96 % Zink aufmerksam.

---

[1] Recherchés physico-chimiques, Paris 1811.
[2] *Lieb. Ann.* 123 (1862), 245.
[3] *Lieb. Ann.* 126 (1863), 248.

Die systematische Untersuchung der Na-Legierungen auf Grund ihrer Abkühlungskurven ergab die in Tabelle 3 und in Diagramm (Fig. 3) zusammengestellten Resultate.

Tabelle 3.

Nr	Gewichts-proz. Na (Abgewog.)	Atomproz. Na (Abgewog.)	Atomproz. Na (Korrigiert)	Temp. des Beginns der Kristallisat. in °C	Zeit in Sek.	Eutekt. Temp. in °C	Zeit in Sek.
1			Reines Na; Schmelzp. 97.5°; Kristallis.-Zeit 450				
2	60.2	81.1		557	65	97	360
3	32.1	57.2		555	135	97	240
4	20.1	41.7		554	190	97	160
5	16.1	35.2		558	200		
6	12.0	28.1		554	220	97	100
7	9.1	22.1		558	240		
8	7.6	18.9		557	255	97	60
9	6.0	15.3		558	270		
10	5.2	13.5	11.5	554	280		
11	4.2	11.0	9.0	557	290		
12	3.6	9.6	8.0	556	290		
13	3.2	8.5	6.8	557	240	419	30
14	2.5	6.9	5.5	550—545	180	419	60
15	1.7	4.6	3.7	550—535	110	419	100
16	1.3	3.7	2.9	543—523	70	419	120
17	1.0	2.8	2.2	530—518	60	419	160
18	0.5	1.4	1.1	495—470	20	419	240
19			Reines Zn; Schmelzp. 419°; Kristallis.-Zeit 300				

Fig. 3.

Die beiden flüssigen Metalle sind ineinander auch bei hohen Temperaturen nur wenig löslich, es lösen sich bei 557° in Zink nur etwa 3 Gewichtsproz. Na, und die Menge Zink, welche sich in Natrium löst, ist es so gering, dafs man dieselbe nicht bestimmen kann. Trotzdem gehen die beiden Metalle eine Verbindung miteinander ein. Auf die geringe gegenseitige Löslichkeit der beiden flüssigen Metalle ineinander deuten die beiden Kurven *AA'* und *BB'* (Fig. 3); es ist fraglich, ob diese beiden Kurven im Punkte unbegrenzter Mischbarkeit bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Zinks (918° BERTHELOT,[1]) und des Natriums (877.5 RUFF u. JOHANNSEN[2]) sich treffen.

Bei 557° besteht entsprechend der Tatsache, dafs von 8.5 Atomproz. Na bis zu ganz hohem Na-Gehalt Haltepunkte bei 557° gefunden wurden, ein nonvariantes Gleichgewicht. Die Phasen, aus denen diese Systeme bestehen, sind offenbar folgende: (1) die Kristalle der Verbindung, (2) die Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *B*, (3) die Schmelze *A*, welche aus fast reinem Natrium besteht und (4) der natrium- und zinkhaltige Dampf.

Da die Temperatur des Haltepunktes zwischen 9 und 7 Atomproz. Na konstant ist und erst mit weiter abnehmendem Na-Gehalt sinkt, indem die Haltepunkte in Knicke übergehen, so mufs man den Punkt *B* rechts vom Punkte *H* bei etwa 6—7 Atomproz. Na annehmen. Der Umstand, dafs die Temperaturen der eutektischen Kristallisation bei 557° sich bei den Schmelzen mit 9.0, 8.0 und 6.8 Atomproz. Na nicht voneinander unterscheiden, während aus der Schmelze mit 6.8 Atomproz. Na bei 419° eine merkliche Menge kristallisiert, spricht mit aller Entschiedenheit dafür, dafs von den beiden Flüssigkeiten, in welche die Verbindung zerfällt, die eine Zn-reicher als die Verbindung ist.

Wir haben es also hier in einer ganz anderen Gruppe von Stoffen mit Schmelzerscheinungen zu tun, welche BAKHUIS-ROOZEBOOM[3] bei den Gashydraten ($SO_2 . 7 H_2O$ und $HBr . H_2O$) von anderen Gesichtspunkten und in anderer Richtung gründlich untersucht hat.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung und die Bestimmung der Lage der beiden Punkte *A* und *B* habe ich in der von Herrn Prof. G. TAMMANN angegebenen Weise durch thermische Analyse ausgeführt.

---

[1] *Compt. rend.* **134** (1902).

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1905), 3601.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1888), 450 u. 454.

Die Zusammensetzung der Na-Zn-Verbindung ergibt sich in folgender Weise: (1) wird die Zeitdauer der Kristallisation bei 419° für 8.2 Atomproz. Na Null, (2) wird die Zeitdauer der Kristallisation bei 97.5° für 8.6 Atomproz. Na Null und (3) liegt das Maximum der Kristallisationsdauer bei der Temperatur 557° bei 8.3 Atomproz. Na. Als Mittel aus diesen drei Bestimmungen ergibt sich für die Zusammensetzung der Verbindung der Wert 8.36 Atomproz. Na.

Weniger sicher ist die Lage des Punktes *B*, welcher die Zusammensetzung der bei 557° gesättigten Zn-reichen Lösung angibt, da zwischen 6.8 und 5.5 Atomproz. Na die Temperatur bei der die Kristallisation beginnt„ zu sinken anfängt; so ist der Punkt *B* wohl bis 6 Atomproz. zu vermuten.

Die Folgerung, dafs die Na-Zn-Verbindung beim Schmelzen in eine Zn-reiche Flüssigkeit und in fast reines Natrium zerfällt, wurde durch folgenden Versuch zu prüfen gesucht: 50 g der Legierung mit 8.0 Atomproz. Na wurden im Wasserstoffstrom geschmolzen, und die Schmelze zur Trennung der beiden Schichten, welche eintreten mufste, sich selbst überlassen. Es war zu erwarten, dafs nach dem Erkalten über den Kristallen der Verbindung sich eine Schicht reinen Natriums von etwa 1—2 mm Dicke finden würde. Es konnte aber das Vorhandensein von Natrium über den Kristallen der Verbindung nicht nachgewiesen werden, was entweder darauf zurückzuführen ist, dafs die Emulsion beider Flüssigkeiten sich sehr schwierig in zwei Schichten trennt, oder darauf, dafs das gebildete Natrium bei der Kristallisation sich in die Hohlräume zwischen den Kristallen der Verbindung zieht.

Im übrigen gibt folgende Zusammenstellung der Zustandsfelder Rechenschaft über den Zustand der verschiedenen aus Natrium und Zink aufgebauten Phasen.

Zustandsfelder.

B' B C	Homogene flüssige Schmelze.
A' A B B'	Zwei flüssige Schichten.
H B C C'	Kristalle der Verbindung + Schmelze.
C C' F G	Kristalle d. Verbindung + Eutektikum (bestehend aus fast reinem Zn)
A H D' D	Kristalle der Verbindung + Schmelze.
D D' F E	Kristalle d. Verbindung + Eutektikum (bestehend aus fast reinem Na).

Da die Schmelzen etwas auf das Schmelzgefäfs aus Glas wirkten und da, obgleich im Wasserstoffstrom geschmolzen wurde, eine Konzentrationsänderung doch eintrat, wurden zur genaueren Feststellung der Zusammensetzung der Reguli Analysen ausgeführt.

Das Zink wurde sowohl als Oxyd als auch als Sulfid in rein metallischen Stücken der Reguli bestimmt.

	Nr. 9	Nr. 10	Nr. 12	Nr. 14
Eingewogene Zn-Menge (siehe Tab. 3) .	94.0	94.8	96.4	97.5
Analytisch gefundene Zn-Menge	97.25	96.95	97.05	97.90
In demselben Regulus { gewogen als Oxyd . . .	97.50	96.95	97.00	97.90
In demselben Regulus { gewogen als Sulfid . .	97.00		97.10	

Nach den Analysen der homogenen Reguli Nr. 12 und 14 wurden die wahren Konzentrationen der Schmelzen von 0—11.5 Atomproz. Na berechnet, und dadurch die Angaben über die Konzentrationen von den durch Abbrand verursachten Änderungen befreit. Auf thermischem Wege wurde für die Verbindung der korrigierte Na-Gehalt 8.36 Atomproz. Na oder 3.2 Gewichtsproz. Na gefunden. Diesem Gehalt würde die Formel $NaZn_{11}$ mit 8.33 Atomproz. Na oder 3.10 Gewichtsproz. Na entsprechen. Dagegen ergibt das Mittel aus den Analysen der unteren Schichten der Reguli Nr. 9 und 10 einen Na-Gehalt von 2.90 Gewichtsproz. Na, welcher mehr auf die Formel $NaZn_{12}$ mit 2.85 Gewichtsproz. Na pafst. Da die Differenz der Zusammensetzungen, welche durch die Formeln $NaZn_{11}$ und $NaZn_{12}$ ausgedrückt werden, nur 0.25 Gewichtsproz. beträgt, so ist die Entscheidung für eine derselben, bevor nicht noch genauere Analysen vorliegen, nicht möglich.

Rieth und Beilstein fanden bedeutend mehr Natrium in der Verbindung als ich, nämlich 4 Gewichtsproz., der Grund hierfür ist offenbar darin zu suchen, dafs die von Rieth und Beilstein analysierte Legierung, da sie sich aus einer Schmelze mit etwa 20 Gewichtsproz. Na gebildet hat, zwischen den Kristallen der Verbindung noch freies Natrium enthielt.

Die Na-Zn-Verbindung ist ziemlich luftbeständig, infolgedessen war es leicht, die Schliffe einer Reihe von Legierungen mikroskopisch zu untersuchen. Da der Wasserdampf der Luft und sogar heifser Wasserdampf auf die Verbindung nur sehr langsam einwirkt, wurde zum Ätzen der Schliffe verdünnte Salpetersäure gebraucht, in 10 Sekunden wird die Verbindung stark angegriffen, das aus fast reinem Zink bestehende Eutektikum aber sehr viel weniger.

Man sieht deutlich den Schliffflächen der Reguli vom reinen Zink an, dafs mit steigendem Gehalt an Natrium die Menge der stark angeätzten regulären Würfel der Na-Zn-Verbindung zunimmt, bei 5.5 Atomproz. Na ist die Menge des Zinks schon recht gering

und bei 8.0 Atomproz. ist dasselbe vollständig verschwunden. Mit weiter steigendem Na-Gehalt von 9 Atomproz. Na an tritt dann auf die Oberfläche des Regulus eine zweite Schicht auf, die aus reinem Natrium besteht, während das Aussehen der unteren Schicht, welche fast nur aus der Verbindung besteht, sich nicht ändert. Mit steigendem Na-Gehalt nimmt die Menge der oberen weichen Schicht zu und die der unteren harten ab.

Die Eigenschaften der Verbindung entsprechen den Angaben von Gay-Lussac, Thénard, Rieth und Beilstein, dieselbe ist spröder und etwas härter als Zink und läfst sich mit dem Hammer leicht zerschlagen, an der Luft bedeckt sie sich langsam mit einer weifsen Schicht von Natriumhydroxyd.

Zum Schlufs möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. G. Tammann für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1905.

Zur Flüchtigkeit des Indiumoxyds.

Von

A. Thiel.

Über die Flüchtigkeit des Indiumoxyds veröffentlichte vor kurzem[1] Julius Meyer eine Mitteilung, wonach er die Abhängigkeit dieser Eigenschaft von der Temperatur, die von mir bereits untersucht war[2], nochmals verfolgt hat. Seine Bemühungen sind darauf gerichtet, die durch diese Flüchtigkeit veranlaſste Fehlerquelle für Atomgewichtsbestimmungen nach der Methode Metall ⟶ Oxyd möglichst zu beseitigen. Auch der weitere Übelstand des nicht glatten Verlaufs der Zersetzung des Nitrats zu Oxyd kann nach Meyer durch einen Kunstgriff vermieden werden. Es ist also zu hoffen, daſs die seinerseits im Gange befindlichen Versuche zur Ermittlung des Atomgewichts zu besseren Resultaten führen, als es bei der früher üblichen Ausführung dieser Bestimmungen nach der Oxydmethode der Fall sein konnte.

Einige Wendungen in dem zitierten Aufsatze von Meyer nötigen mich jedoch zur Vermeidung irrtümlicher Auffassungen schon jetzt zu einer Richtigstellung.

Der Satz (S. 281): „Nachdem C. Renz[3] diese Eigenschaft (die Flüchtigkeit des Indiumoxyds bei höheren Temperaturen — der Verf.) zweifellos festgestellt hatte, ist sie dann auch von A. Thiel gefunden worden“ ist nur so zu verstehen, daſs ich einfach nachgemacht und gefunden hätte, was Renz schon längst nachgewiesen hatte.

Diese Darstellung entspricht nicht den Tatsachen.

Renz hat lediglich festgestellt[4], daſs Indiumoxyd durch Erhitzen auf einem Iridiumbleche bei „stärkster Weiſs-

[1] *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 281.

[2] *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 280.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 1848; Dissert., Breslau 1902.

[4] Dissert., Breslau 1902, S. 9; *Ber. deutsch. chem. Ges* **36** (1903), 1848 — in fast identischer Wiedergabe der betr. Stellen der Dissertation.

glut" etwas an Gewicht verliert. Es handelt sich dabei also nur um Temperaturen, die MEYER[1] jetzt auf gegen 1700° schätzt. Diese Gewichtsabnahme konnte also für die früher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen gar nicht in Frage kommen, da man bei der üblichen Operation des Glühens niemals so hohen Temperaturen anwendet.

Zudem hat zweifellos RENZ damals an eine Eigenflüchtigkeit des Indiumoxyds überhaupt noch gar nicht gedacht; er erwähnt ja diese Eigenschaft mit keinem Worte, weder in der Dissertation noch in deren Abdruck in den Berichten, was anderenfalls zur Widerlegung der früher geltenden gegenteiligen Ansicht selbstverständlich geschehen wäre.

Die Beobachtung einer Tatsache, die später durch den von anderer Seite geführten Nachweis der Flüchtigkeit der Substanz erklärt werden kann, ist doch selbst noch kein Nachweis!

RENZ hat übrigens ganz recht gehabt, wenn er aus seinen Versuchen noch keinen Schlufs auf Flüchtigkeit des Indiumoxyds zog; denn seine Anordnung war dafür viel zu primitiv und allerlei Versuchsfehlern ausgesetzt.

Ferner hat MEYER „wider Erwarten" gefunden, dafs die Überführung von Indiumnitrat in Oxyd nicht glatt verläuft.

Da ich selbst über die gleichen Beobachtungen schon ausführlich berichtet und auf die Möglichkeit eines Gehaltes des Oxyds an Stickoxyden hingewiesen habe[2], so konnte der genannte Befund doch wohl nicht so ganz unerwartet kommen.

Auf einige weniger dringliche Fragen gedenke ich später zurückzukommen.

[1] l. c. S. 285.
[2] l. c. S. 301.

Münster (Westfalen), Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1905.

Die Oxyde des Palladiums.

Von

LOTHAR WÖHLER und JAMES KÖNIG.

(Zur Berichtigung.)

Herr BELLUCCI[1] beklagt sich darüber, dafs wir in unserer Abhandlung über die Oxyde des Palladiums[2] nicht auch seine Analyse eines feuchten Palladiumdioxyds zitiert haben, die in der Gazz. chim. Ital. **35**' (1905), 350, einen Monat vor dem Einlaufsdatum unserer Abhandlung erschien. Wir bedauern das kleine Versehen, das natürlich darin seinen Grund hat, dafs wir von dieser Analyse keine Kenntnis hatten, da sie in einem Aufsatze sich findet, der überschrieben ist „die Palladiumsulfocyanate". Da das Referat des Centralblattes, das bei der Korrektur uns schon zugänglich war, nur von einigen Leitfähigkeitsbestimmungen der Palladiumrhodanate berichtete, entsprechend der Überschrift, so konnten wir die in das italienische Original eingeflochtene Analyse des Dioxyds gewifs nicht vermuten. Sie hätte übrigens unsere Abhandlung um nichts geändert.

Wenn Herr BELLUCCI nämlich weiter bemerkt, dafs aus seiner Abhandlung hervorgeht, dafs er selbst die Zersetzung des Palladiumdioxydhydrats beim Trocknen unter Sauerstoffverlust bemerkt habe, dafs es daher am Platze gewesen wäre, wenn wir diese seine Abhandlung ebenfalls beachtet hätten, und dafs deshalb unsere Kritik seiner früheren Analysen ihn nicht berühre, so entspricht das nicht den Tatsachen und darf deshalb nicht unwidersprochen bleiben, weil hiernach der Eindruck hervorgerufen wird, als hätten wir, um Kritik üben zu können, diese in Frage stehende Ergänzung unterdrückt. Herrn BELLUCCIS jüngste Analyse des feuchten und

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 287.

[2] *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 323.

daher unzersetzten Palladiumdioxyds geschah jodometrisch auf nassem Wege, die früher ausgeführten[1] und von uns doch wohl mit Recht bemängelten Analysen wurden durch Glühen des bei 180—200° getrockneten Dioxyds bewirkt, wobei nur das beim Trocknen entweichende Wasser und der metallische Glührückstand bestimmt, der Sauerstoff aber aus der Differenz berechnet wurde. Wir hatten kurz darauf hingewiesen, dafs in diesen Fehler, wie frühere Forscher, auch Bellucci verfallen sei, dafs man, wie schon von L. Wöhler an den Platinoxyden gezeigt war, den Sauerstoff direkt bestimmen müsse, und dafs die von Bellucci angeführten vier Analysen nur rein zufällig die gefundenen theoretischen Werte ergeben haben können, da bei 200° das Dioxyd noch immer mehrere Prozent Wasser enthält, schon aber nahezu den ganzen Dioxyd-Sauerstoff verloren hat, den Voraussetzungen für die Anwendbarkeit dieser Methode daher gar nicht entspricht.

In dem von uns übersehenen neuen Bericht gibt Herr Bellucci nur eine übrigens richtige Analyse des feuchten Dioxyds — durch Zersetzung mit Salzsäure und jodometrische Titration des Chlors — indem er die Bestimmung des Hydratationsgrades der trocknen Verbindung, nicht ihres Sauerstoffgehalts, einer weiteren Untersuchung vorbehält. Von den früheren Analysen wird nichts erwähnt und nichts von ihren Fehlern. Wenn Herr Bellucci unsere Erfahrungen über den Zerfall des Palladiumdioxyds beim Trocknen nunmehr bestätigen kann, so ist das erfreulich, aber mitgeteilt hat er diese Bestätigung nie.

Übrigens ist in Anbetracht der besonderen Eigenschaften der Edeloxyde der analytische Irrtum, dem neben Bellucci mehrere Forscher verfallen sind, nichts Ungewöhnliches, und auch nicht als solches von uns angesprochen worden, wenngleich er in seinen Folgen für die Entdeckung neuer Oxyde sehr verhängnisvoll war, und vor ihm deshalb schon früher besonders gewarnt worden ist.

[1] *Atti d. R. Acc. de Lincei* [5] 13 (1904), 391.

Karlsruhe, Chemisches Institut der techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1905.

Über einige Salze und Komplexsalze des Wismuts.

Von

Arthur Rosenheim und Walter Vogelsang.[1]

Die Kenntnisse über Komplexsalze des Wismut sind, abgesehen von den vielfach studierten Doppelhalogenverbindungen, ziemlich lückenhaft und die vorhandenen Angaben zum Teil wenig zuverlässig. Dies gab Veranlassung, die im folgenden beschriebenen Untersuchungen auszuführen.

I. Wismuttartrate und Alkaliwismuttartrate.

Experimentell bearbeitet von M. Koss.

Die Literatur über Weinsäureverbindungen des Wismut ist bisher sehr wenig umfangreich. E. Schneider[2] erhält aus einer Lösung von Wismutoxyd in Salpetersäure bei Zusatz von annähernd 3 Mol. Weinsäure das in glänzenden Kristallen sich ausscheidende neutrale Wismuttartrat $Bi_2(C_4H_4O_6)_3.6H_2O$.

A. Schwarzenberg[3] hat aus einer Lösung von frisch gefällten Wismuthydrat in Weinstein ein weifses Kristallpulver gewonnen, dem er die Formel eines wasserfreien Wismutbrechweinsteins $C_4H_2O_6KBi$ zuerkennt. Er entspricht nach seiner Ansicht dem entwässerten Antimonbrechweinstein und es wäre ihm daher die Strukturformel

COOK—CHO—CHO—COO zuzuerteilen.
$\quad\quad\quad\quad\searrow\;|\;\swarrow$
$\quad\quad\quad\quad\quad Bi$

In neuerer Zeit hat G. Baudran[4] in einer umfangreichen Untersuchung über Brechweinsteine, in der vielfach sehr erstaunliche

[1] Vergl. Inaug.-Dissert. von W. Vogelsang, Berlin 1905.

[2] *Pogg. Ann.* 88, 45.

[3] *Lieb. Ann.* 61, 244.

[4] *Ann. chim. phys.* [7] 19 (1900), 550.

Ergebnisse experimentell äufserst mangelhaft belegt sind, verschiedene Wismuttartrate angeblich mit grofser Leichtigkeit darstellen können.[1] Durch Einwirkung von einem Mol. Weinsäure auf frisch gefälltes Wismuthydrat, gefällt durch Eintragen von Wismutlösungen, in überschüssiges Alkali bei gewöhnlicher Temperatur, soll die freie Wismutweinsäure $BiOC_4H_5O_6.H_2O$ in kleinen prismatischen Nadeln entstehen, eine in Alkali unzersetzt lösliche Verbindung. Bei Zusatz der berechneten Menge Kalilauge erhält BAUDRAN hieraus den Wismutbrechweinstein $K(BiO)C_4H_4O_6.{}^1/_2H_4O$ in Kristallen, die denen des gewöhnlichen Brechweinsteins gleichen. Wurde dagegen ein Wismuthydrat, das durch Zusatz von Alkali zu überschüssiger Wismutsalzlösung gefällt war, mit Weinsteinlösung behandelt, so wurde eine kristallisierte Verbindung $Bi(C_4H_4O_6K)_3.3H_2O$ erhalten.

Wurde den Angaben von SCHNEIDER entsprechend eine schwach salpetersaure Lösung von Wismutnitrat mit einer konzentrierten Lösung von 3 Mol. Weinsäure versetzt (angew.: 96 g $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ und 90 g $C_4H_6O_6$), so schieden sich nach einigem Stehen der klaren Lösung reichliche Mengen weifser prismatischer Kristalle aus. Das Salz wurde abgeprefst und an der Luft getrocknet. Es wird durch Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt, ist in Alkali klar löslich und gibt alle Ionenreaktionen des Wismut. Die Verbindung ist offenbar dieselbe welche SCHNEIDER erhalten hat, enthält aber, was damals übersehen wurde, Salpetersäure. Die Analyse zeigte, dafs ein Wismuttartratnitrat vorliegt.

$$Bi(C_4H_4O_6)NO_3.5H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Bi	41.00	40.71	40.85 %
C	9.43	9.70	
H	2.76	2.86	2.79
N	2.76	2.70	
O	44.05		

[1] Die zahlreichen Angaben von BAUDRAN über „Brechweinsteine“ müssen, wie es nach vielen Versuchen des einen von uns den Anschein hat, mit grofser Vorsicht aufgenommen werden. So will er ohne alle Schwierigkeiten gut kristallisierte „Brechweinsteine“ des Bors, des Eisens, Aluminiums und Chroms erhalten haben, deren Eigenschaften er genau beschreibt. In allen diesen Fällen ist es bisher nicht einmal gelungen, die von ihm beschriebenen Stoffe trotz vielfach modifizierter Versuchsanordnungen zu erhalten. Darüber soll bei späterer Gelegenheit ausführlicher berichtet werden.

Versuche, andere Säuretartrate des Wismuts, etwa ein Chloridtartrat oder ein Sulfattartrat zu erhalten, verliefen ergebnislos: Bei den analogen Versuchsbedingungen schieden sich die angewandten Bestandteile, z. B. Weinsäure und Wismutchlorid, gesondert aus den Lösungen wieder aus.

Wurde das obige Salz in kleinen Portionen in eine siedende konzentrierte Weinsäurelösung eingetragen, so ging es langsam in Lösung und beim Erkalten schieden sich schöne glänzende Kristallnadeln eines salpetersäurefreien Wismuttartrats aus. Durch sukzessive Behandlung kleiner Mengen des Wismutnitrattartrats mit heifser Weinsäurelösung Abscheidung des Tartrats und nachheriges Eintragen neuer Mengen des Nitrattartrats können mit Hilfe kleiner Mengen Weinsäure gröfsere Mengen des reinen Tartrats dargestellt werden.

Die erhaltene Verbindung ist in Alkali klar löslich und wird durch reines Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt.

$$Bi(C_4H_4O_6)C_4H_5O_6 . 2H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Bi	38.52	38.04	38.23 %
C	17.78	17.52	17.46
H	2.40	2.76	2.64
O	41.30		

Dieses Wismuttartrat entspricht in seiner Zusammensetzung, vollständig dem bekannten Wismutbisulfat $BiSO_4SO_4H . 2H_2O$. Verbindungen der Zusammensetzung, wie sie SCHNEIDER und BAUDRAN beschrieben haben, konnten nicht erhalten werden.

Auch bei der Darstellung von Alkaliwismuttartraten konnten die Angaben früherer Autoren nicht bestätigt werden. Alkalibitartrate lösten sowohl in der Hitze wie bei gewöhnlicher Temperatur, Wismutkarbonat oder Wismuthydrat — frisch gefälltes Hydrat wurde nach den Vorschriften von BAUDRAN dargestellt — nur in aufserordentlich geringen Mengen auf. Aus diesen Lösungen schieden sich die angewendeten Bitartrate unter Beimengung von 3—7 % Wismut aus, wie durch Untersuchung von ungefähr zehn verschiedenen Darstellungen nachgewiesen wurde. Im Gegensatze zu den Angaben von SCHWARZENBERG und von BAUDRAN konnte also ein Wismutbrechweinstein nicht erhalten werden.

Dagegen lösten stark alkalische Weinsäurelösungen Wismutsalze in grofsen Mengen klar auf, eine Tatsache, die in praxi bei der Darstellung des zum Nachweise von Traubenzucker dienenden „NYLANDERschen Reagens" schon lange berücksichtigt wird.

Setzt man zu einer Lösung von 2 Mol. Weinsäure und zirka 12 Mol. Ätzkali in ungefähr der fünffachen Menge Wasser in kleinen Portionen unter Erhitzen 3 Mol. kristallisiertes Wismutnitrat, so scheidet sich aus der zuerst klaren Lösung ein mikrokristallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver aus. Aus dem Filtrate erhält man beim Erkalten eine weitere Ausbeute desselben Stoffes. Dieselbe Verbindung läfst sich bequemer darstellen, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. des oben beschriebenen Wismuttartrats $Bi(C_4H_4O_6)C_4H_5O_6.2H_2O$ in eine konzentrierte Lösung von 6 Mol. Ätzkali einträgt, worin es sich beim Umrühren klar löst. Auch hier scheidet sich das Kristallpulver beim Stehen der Lösung über Schwefelsäure ab. Die lufttrockenen Präparate geben Analysenresultate, die am besten auf die folgende Formel stimmten:

$$KBi_3C_4H_{10}O_{13}.$$

	Berechnet:	Erhalten: I	II	III	IV
K	4.19	4.60	4.87	4.85	4.89
Bi	67.22	66.86	66.55	66 38	66.46
C	5.18	5.77	5.40	5.22	4.87
H	1.08	1.28	1.01	0.94	0.90
O	22.33	21.49	22.17	22.61	22.88

Unter I sind die Analysenresultate eines Präparates angeführt, das direkt aus Wismutnitrat, Weinsäure und Ätzkali erhalten wurde. Präparat II war aus $Bi(C_4H_4O_6)C_4H_5O_6.2H_2O$ gewonnen. III war aus verdünntem Alkali umkristallisiert und IV war aus dem Wismuttartratnitrat $Bi(C_4H_4O_6)NO_3.5H_2O$ dargestellt.

Die Verbindung ist leicht und unzersetzt in Wasser und Alkali löslich, kristallisiert in prismatischen mikroskopischen Kristallen. Die Lösung des Salzes gibt mit Lösungen von Erdalkali — und Metallsalzen amorphe Niederschläge und läfst bei Zusatz von Ammoniumchlorid Wismuthydrat ausfallen. Nach obiger Bruttoformel ist der Verbindung wahrscheinlich die folgende merkwürdige Struktur zuzuschreiben:

$$COOK-CHOBiO-CHOBiO-COOBiO.4H_2O.$$

Herr Dr. H. GROSSMANN hatte die Liebenswürdigkeit, mit Hilfe eines LIPPICH-LANDOLTschen Polarisationsapparates das Drehungsvermögen dieser Verbindung in wässeriger Lösung bei Natriumlicht zu bestimmen. Er erhielt dabei die folgenden, sehr hohen Werte:[1]

100 ccm der Lösung enthalten 6.120 g wasserhaltiges Salz = 5.75 g wasserfreies Salz = 0.987 g Weinsäure. Länge des Rohres = 2 dm $t = 20°$.

Wasserfreie Subst. in 100 ccm Lösg. in g	α_D in °	$[\alpha]_D$ bezogen auf wasserfreies Salz in °	$[\alpha]_D$ bezogen auf $C_4H_6O_6$	$[M]_D$
5.750	+4.52	39.2	230.4	345.6
2.875	+2.26	39.2	230.4	345.6
1.488	+1.16	40.2	236.5	354.8
0.744	+0.60	41.6	244.7	367.0
0.372	+0.31	43.0	252.9	372.3

Diese Zahlenreihe zeigt, dafs in der wässerigen Lösung das vorliegende komplexe Wismuttartratanion im Wesentlichen unzersetzt auch bei zunehmender Verdünnung bestehen bleibt. Das langsame Anwachsen des Drehungsvermögens spricht für eine zunehmende Dissoziation des komplexen Elektrolyten. Sehr beachtenswert ist die von GROSSMANN beobachtete, durch die folgende Tabelle belegte Tatsache, dafs bei Zusatz von Alkali zu der Lösung des Salzes die Rechtsdrehung abnimmt und allmählich bei starkem Alkaliüberschufs in Linksdrehung übergeht.

Wasserfreie Substanz in 100 ccm Lösg. in g	Ätznatron in 100 ccm Lösung	α_D	$[\alpha]_D$ bezogen auf $C_4H_6O_6$
1.488		+1.16	+236.5
1.488	0.820	+1.12	228.2
1.488	1.640	+1.00	203.6
1.488	3.280	+0.54	110.2
1.488	4.920	−0.06	−12.2

Der Einflufs von Alkalien auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Stoffe ist schon öfters beobachtet worden; hier tritt er be-

[1] Vergl. H. GROSSMANN, *Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zucker-Industrie* **55** (1905), 973.

sonders deutlich zutage. Doch genügt die Beobachtungsreihe noch nicht um diese Wirkung mit Sicherheit auf konstitutive Änderungen des Wismutsalzes zurückzuführen.

Neben der beschriebenen Verbindung gelang es, noch ein zweites Kalisalz, wenn auch stets in sehr schlechter Ausbeute zu erhalten. Aus einer filtrierten Lösung von 1 Mol. Weinsäure, 1 Mol. Wismutnitrat und 5 Mol. Ätzkali kristallisierte beim Einengen erst Kaliumnitrat aus. Dann schieden sich aus dem zur Sirupexistenz über Schwefelsäure eingeengten Filtrate glänzende Kristallschuppen aus, die in Wasser leicht löslich umkristallisiert wurden. Ihre Analyse führte zu der Formel:

$$K_2BiC_4H_3O_7.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
K	17.37	16.28	16.93 %
Bi	46.44	46.66	46.29
C	10.69	10.46	
H	0.66	1.50	
O	24.94		

Nach diesem Ergebnisse ist der Verbindung die folgende Struktur zuzuschreiben: COOK—CHO—CHO—COOK.

$$\diagdown BiOH \diagup$$

Es erscheint sehr wahrscheinlich, dafs neben diesen beiden komplexen Kaliumwismuttartraten noch andere Verbindungen existieren, wie man aus den sehr eigentümlichen Veränderungen folgern kann, die das optische Drehungsvermögen der Weinsäure bei Zusatz von Wismutsalzen und Alkali erleidet. Auch hier hatte Herr Dr. H. Grossmann die Liebenswürdigkeit, eine Messungsreihe auszuführen.

Angewendet wurde: I eine Weinsäurelösung, die in 100 ccm 15 g $C_4H_6O_6$ enthielt, II eine Wismutnitratlösung, die in 100 ccm 16.1 g $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ und 30.45 g Glyzerin enthielt, III eine Ätznatronlösung, die in 100 ccm: 9.84 g NaOH enthielt.

Die in der folgenden Tabelle unter I, II und III angegebene Anzahl Kubikzentimeter der betreffenden Lösungen wurden gemischt zu 20 ccm mit Wasser verdünnt und im 2 dm-Rohr bei Natriumlicht und 18° polarisiert. Die Kolumne IV und V der Tabelle enthalten unter α_D den abgelesenen Winkel unter $[\alpha]_D$, die auf den Weinsäuregehalt bezogene spezifische Drehung; Kolumne VI verzeichnet die Reaktion (sauer oder alkalisch) der polarisierten Lösung.

Nr. des Versuches	I in ccm	II in ccm	III in ccm	α_D in °	$[\alpha]_D$ in °	Reaktion
1	1	1		+0.61	+40.7	sauer
2	1	2.5		0.60	40.0	„
3	1	5		0.59	39.7	„
4	1	10		0.56	37.3	„
5	1	19		0.48	32.0	„
6	1	1	0.7	0.69	46.0	„
7	1	1	1.0	0.42	28.0	„
8	1	1	1.1	−0.92	−61.3	„
9	1	1	1.2	+0.82	+54.7	alkalisch
10	1	1	1.5	+0.52	34.0	„
11	1	1	1.75	0.42	28.0	„
12	1	1	2.50	−0.08	−5.3	„
13	1	1	5.0	−0.48	−32.0	„
14	1	1	10.0	−0.53	−35.3	„
15	1	2	1.25	−2.98	−198.7	sauer
16	1	2	1.30	−4.40	−296.7	„
17	1	2	1.40	−1.23	−82.0	„
18	1	2	1.50	+1.02	+66.8	alkalisch
19	1	2	1.75	+0.77	+51.3	„
20	1	2	2.0	+0.61	+40.7	„
21	1	2	3.0	+0.00	+0.0	„
22	1	2	5.0	−0.74	−49.3	„
23	1	2	10.0	−1.09	−72.7	„
24	1	2	15.0	−1.23	−82.0	„
25	1	3	1.55	−6.48	−432.0	sauer
26	1	3	1.60	−4.48	−298.7	„
27	1	3	1.70	−1.03	−68.7	„
28	1	3	1.80	+0.97	+64.7	alkalisch
29	1	3	2.00	+1.04	+69.3	„
30	1	3	2.50	+0.54	+36.0	„
31	1	3	5.00	−0.78	−52.0	„
32	1	3	10.00	−1.23	−82.0	„
33	1	3	15.00	−1.46	−97.3	„
34	1	4	2.00	+1.40	+93.3	„
35	1	4	2.50	+0.90	+60.0	„
36	1	4	5.00	−0.56	−37.3	„
37	1	4	10.00	−1.24	−82.7	„
38	1	4	15.00	−1.48	−98.7	„
39	1	6	3.00	+1.12	+74.7	„
40	1	6	3.50	+0.80	+53.3	„
41	1	6	5.00	+0.02	+1.3	„
42	1	6	12.50	−1.48	−98.7	„
43	1	9	4.50	+1.10	+73.3	„
44	1	9	5.00	+1.02	+68.0	„
45	1	9	10.00	−0.90	−65.3	„

Lösungen von d-Weinsäure zeigen nach dieser Tabelle bei wachsendem Zusatz von Wismutnitratlösung eine starke Abnahme der Rechtsdrehung, die schliefslich bei Zusatz von Alkali, so lange die Reaktion des Gemisches noch sauer bleibt, in starke Linksdrehung übergeht. Diese Linksdrehung strebt, wie Versuche 8, 16 und 25 zeigen, mit zunehmendem Wismutgehalt einem sehr hohen Maximum zu. In Versuch 25 ist das Molekularverhältnis der angewendeten Substanzen: $1 C_4H_4O_6 . 1 Bi(NO_3)_3 . 3.8 NaOH$, doch lassen sich aus diesen Zahlen keine bündigen Schlüsse auf die Vorgänge in den Lösungen ziehen, da der Gehalt der Wismutlösung an Glyzerin, der notwendig war um das Ausfallen basischer Salze zu verhindern, wahrscheinlich die Umsetzungen beeinflufst. Es ist aber nach der sauren Reaktion der Lösungen mehr als wahrscheinlich, dafs Wismutweinsäurekomplexe ähnlicher Konstitution, wie sie in den oben beschriebenen Wismutnitrattartrat oder Wismutbitartrat enthalten sind, die Linksdrehung hervorrufen. Diese Verbindungen selbst konnten nicht gemessen werden, da sie weder in reinen noch in glyzerinhaltigem Wasser unzersetzt löslich sind.

Sobald durch weiteren Zusatz von Alkali die Weinsäurewismutnitratgemische alkalisch werden, schlägt die Linksdrehung wieder in eine starke Rechtsdrehung um (Versuche 9, 18, 28), die nun wiederum mit steigendem Wismutgehalt einem Maximum zustrebt (Versuche 9, 17, 29, 34). Dieses Maximum bleibt allerdings weit hinter den Drehungswinkel der oben gemessenen Lösungen des Salzes $KBi_3C_4H_{10}O_{13}$ zurück; aber ebenso wie dort geht mit steigendem Alkaligehalte die Rechtsdrehung der Lösungen in starke Linksdehnung über (Versuche 14, 24, 33, 38, 42). Eine Erklärung für diese merkwürdigen Beobachtungen steht noch aus.

Versuche, Natriumwismutnitrate in fester kristallisierter Form zu erhalten, die den oben beschriebenen Kaliumverbindungen analog wären, verliefen ergebnislos, da die erhaltenen klaren alkalischen Lösungen ohne kristallinische Ausscheidungen zu sirupösen Flüssigkeiten verdunsteten.

Löst man dagegen das Wismutbitartrat in überschüssigem Ammoniak und dampft unter Zusatz von Ammoniak, so dafs die Lösung stets stark alkalisch bleibt, ein, so erhält man ein aus klaren mikroskopischen Prismen bestehendes Kristallpulver. Die Analysen verschiedener Darstellungen führten zu der Formel:

$$BiC_4H_6O_6N.$$

Berechnet:		Gefunden:	
Bi	56.0	56.55	56.44 %
C	12.9	12.73	12.40
H	1.6	1.87	1.73
N	3.8	4.06	3.60
O	25.7		

Nach diesem Ergebnisse wäre der Verbindung die folgende Struktur zuzuschreiben: $COONH_4-CHO-CHO-COO.$

(Bi verbunden mit beiden O der CHO-Gruppen und dem COO.)

Dieses Salz ist in Wasser nicht löslich, sondern wird unter Abscheidungen basischer Verbindungen zersetzt. Dafs eine dem Kalisalze $KBi_3C_4H_{10}O_{13}$ entsprechende wismutreiche Ammoniumverbindung nicht existiert, geht schon aus der oben angegebenen Reaktion hervor, nach der durch Zusatz von Ammoniumchlorid zu der Lösung des Salzes Wismuthydrat ausgefällt wird.

II. Wismutrhodanide und Alkaliwismutrhodanide.

Meitzendorf[1] löste frisch gefälltes Wismutoxydhydrat in wässeriger Rhodanwasserstoffsäure und erhielt neben einem zunächst ausfallenden gelben Pulver, einem sehr stark basischen Salze, beim Eindampfen der rotgelben Lösung ein dunkelrotes, angeblich amorphes Pulver, das nach seiner Analyse das normale Rhodanwismut $Bi(SCN)_3$ war. Bender[2] zeigte jedoch, dafs das normale Wismutrhodanid aus verdünnten Lösungen sich in schönen mefsbaren Kristallen ausscheidet und hielt die von Meitzendorf beschriebene Verbindung für ein basisches Rhodanid.

Wismutalkalirhodanide sind erst in neuester Zeit von Vanino und Hauser[3] dargestellt. Sie erhielten aus einer Wismutnitrat-Mannitlösung bei Zusatz berechneter Mengen Kaliumrhodanid beim Einengen bei gewöhnlicher Temperatur ziegelrote Kristalle des Kaliumwismuthexarhodanids $K_3Bi(SCN)_6$ bei Anwendung eines Überschusses von Kaliumrhodanid dagegen tiefrote Kristalle mit grünlichem Oberflächenschimmer ein Kaliumwismutdodekarhodanid $K_9Bi(SCN)_{12}$. Doppelverbindungen des letzteren Typus sind, wie es scheint, aufserordentlich selten. Die einzigen bisher bekannten Verbindungen dieser Art, waren die von Moraht und Krüss be-

---

[1] *Pogg. Ann.* 56, 63.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1887), 723.

[3] *Z. anorg. Chem.* 28, 219.

schriebenen Alkalieisendodekarhodanide;[1] doch konnten ROSENHEIM und R. COHN[2] nachweisen, dafs die Formulierung dieser Verbindungen auf einem Analysenfehler beruhte und dafs in Wirklichkeit nur Alkalieisenhexarhodanide $R_3Fe(SCN)_6$ existenzfähig seien.

In eine 10—12%ige wässerige Rhodanwasserstoffsäure dargestellt durch Behandlung einer wässerigen Suspension von Quecksilberrhodanid mit Schwefelwasserstoff — wurde unter schwachem Erwärmen Wismutkarbonat eingetragen, die gesättigte tiefrote Lösung von einem Rückstande, einem rotgelben Niederschlage vermischt mit überschüssigem Wismutkarbonat, abfiltriert und mit Alkohol versetzt so lange sich die dabei entstehende Trübung beim Umrühren wieder löste. Nach einigem Stehen schieden sich aus der Lauge schöne goldglänzende Schuppen aus, deren Analyse die Formel ergab:

$$Bi(OH)(SCN)_2.5\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Bi	48.26	48.42	48.23 %
SCN	26.92	27.37	27.19

Wurde die mit Wismutkarbonat abgesättigte Lösung unter Zusatz eines Überschusses von Rhodanwasserstoffsäure, über Schwefelsäure im Vakuum, um möglichst eine Oxydation der Säure zu vermeiden, eingeengt, so schieden sich aus der sirupösen Lösung tiefrote durchsichtige Kristallnadeln ab, die aufserordentlich hygroskopisch bei Zusatz von Wasser unter Abscheidung weifser basischer Wismutverbindungen sich zersetzten. Es lag hier ein unbekanntes Hydrat des Wismuttrirhodanids vor.

$$Bi(SCN)_3.14\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Bi	32.90	32.69	37.06 %
SCN	27.40	27.49	27.77

Wurde eine stark rhodanwasserstoffsaure Lösung von einem Grammmolekül Wismutkarbonat unter Zusatz von zirka 6 Grammmolekülen Kaliumrhodanid über Schwefelsäure eingeengt, so schieden sich unter Abscheidung geringer Mengen Wismuttrirhodanids aus den sirupösen Lösungen grofse prismatische Kristalle, des schon von VANINO und HAUSER erhaltenen Kaliumwismuthexarhodanids ab.

[1] *Lieb. Ann.* **260**, 202.
[2] *Z. anorg. Chem.* **27**, 295.

Das Salz zersetzt sich hydrolytisch schon bei Zusatz eines geringen Überschusses von Wasser. Es wurde deswegen derart umkristallisiert, daſs man die aus der Mutterlauge entfernten sehr hygroskopischen Kristalle durch kurzes Verweilen in der Laboratoriumsatmosphäre zerfließen lieſs, und die so erhaltene tiefrote Lösung abermals über Schwefelsäure einengte. Die reinen Kristalle ergaben folgende Analysenwerte:

$K_3Bi(SCN)_6$.

	Berechnet:	Gefunden:	
K	17.38	17.47	17.90 %
Bi	30.91	31.01	30.89
SCN	51.71	52.03	52.02

Auf ganz analogem Wege wurde das entsprechende Natriumsalz, ebenfalls tiefrote Prismen, und das Ammoniumsalz, kleine ziegelrote Schuppen, letzteres in sehr schlechter Ausbeute, gewonnen.

$Na_3Bi(SCN)_6$.

	Berechnet:	Gefunden:		
Na	11.04	10.77 %		
Bi	33.28	33.06	33.41	33.62
SCN	55.68	55.22	55.74	

$(NH_4)_3Bi(SCN)_6.5H_1O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Bi	29.78	29.77 %
SCN	49.71	49.79

Zahlreiche Versuche, teils nach den Angaben von Vanino und Hauser, teils unter Modifikation ihrer Vorschriften, wurden unternommen um das von diesen Autoren beschriebene Kaliumwismutdodekarhodanid oder ein anderes analoges Alkalisalz zu erhalten. In keinem Falle gelang es jedoch, etwas anderes als die beschriebenen Hexarhodanide darzustellen, nachdem der Überschuſs an Alkalirhodanid sich abgeschieden hatte und müssen wir demnach die Existenz des Kaliumwismutrhodanids $K_9Bi(SCN)_{12}$ bezweifeln.

III. Wismutacetat.

Essigsaure Salze des Wismut waren bisher noch nicht beschrieben. Nach Vollendung der vorliegenden Versuche erhielt E. Colonna[1] das Acetat $Bi(C_2H_3O_2)_3$ durch 66stündiges Erhitzen von metallischem Wismut in 98 %iger Essigsäure.

Dieselbe Verbindung war bei den vorliegenden Versuchen auf folgendem Wege dargestellt worden: 2 Grammmol. Wismutkarbonat wurden unter Zusatz von 4 Grammmol. Mannit zwei Stunden lang am Rückflufskühler mit 300 g Eisessig gekocht. (Ohne Zusatz von Wismut löste sich das Karbonat nur in Spuren in Eisessig.) Aus der filtrierten Lösung kristallisierten beim Erkalten weifse Schuppen aus, die aus heifsem Eisessig unzersetzt umkristallisiert werden konnten. Die Verbindung wird durch Wasser zersetzt.

$$Bi(C_2H_3O_2)_3.$$

	Berechnet:	Gefunden:	
Bi	54.16	54.57	54.65 %
C	18.70	18.89	
H	2.21	2.59	

Versuche, Doppelacetate des Wismut und der Alkalien darzustellen, waren ergebnislos.

[1] *Gazz. chim.* 35 II, 224.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 7. November 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1905.

Einige Reaktionen des Chlordioxyds und der chlorigen Säure.

Von

WILLIAM BRAY.

Eine eingehende Untersuchung der Chlorsauerstoffverbindungen,[1] besonders des ClO_2, führte zum Ergebnis, dafs viele Reaktionen dieses Stoffes unter dem einheitlichen Gesichtspunkt betrachtet werden können, dafs primär aus ClO_2 bei der Reduktion das Chloriton ClO_2', bezw. die chlorige Säure ClO_2H entsteht. Eine Reihe anderer Reaktionen liefs sich bisher nicht so einfach deuten; dies noch nicht abgerundete Beobachtungsmaterial ist aber in verschiedenen Hinsichten interessant genug, um eine Veröffentlichung desselben berechtigt erscheinen zu lassen.

Was die Gewinnung und die Eigenschaften des ClO_2 betrifft, so sei auf die schon erwähnte ausführliche Mitteilung hingewiesen, ein gleiches gilt vom historischen Rückblick. Nur die analytischen Methoden mögen auch an dieser Stelle kurz beschrieben werden, da sie zum Verständnis des Folgenden unumgänglich notwendig sind.

§ I. Analytische Methoden.

Da das ClO_2 in wässeriger Lösung einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt und daher beim Aufsaugen in die Pipette stark verdunstet, so sind die obersten Schichten stets zu verdünnt. Um die Fehler, die bei konzentrierten Lösungen hierdurch bedingt werden, zu vermeiden, wurden Pipetten verwandt, wie sie JAKOWKIN[2] empfohlen hat, nämlich solche, bei denen die verdünnten oberen Schichten durch einen Dreiweghahn in der Pipette zurückgehalten werden. Die Titration der konzentrierten Lösungen wurde mit einer kleinen,

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 626.

rasch ausfliefsenden Pipette dieser Art ausgeführt, deren Inhalt unterhalb des Hahnes 2.62 ccm betrug. Beim Entleeren wurde die Spitze der Pipette in die Flüssigkeit getaucht, und nach dem Ausfliefsen wurde sie (unterhalb des Hahnes) mit Wasser nachgespült. Wegen letzteren Verfahrens und der Kleinheit der Pipette wurde sie als Aufnahmepipette mit Quecksilber kalibriert.

Die Stoffe, deren Bestimmung in Frage kam, waren ClO_2, Cl_2, ClO_3', ClO_2', ClO', Cl', OH' und $H^{\cdot}$. Von diesen kommt in Lösungen, die HCl enthalten — und um solche handelt es sich bei den Ausgangslösungen immer — ClO' nicht in Betracht, da es mit HCl schnell nach der Gleichung:

$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$$

reagiert.

Wie es mit alkalischen Lösungen steht, in denen Hypochloritbildung zu berücksichtigen ist, wird an Ort und Stelle besprochen werden.

ClO_2 und Cl_2 konnten durch ihre Flüchtigkeit von den anderen Stoffen getrennt werden. Es wurde so verfahren, dafs ein Stickstoff- (oder Luft-)strom durch die zu analysierende Lösung und dann durch eine Glasrohrleitung in eine neutrale Jodkaliumlösung geleitet wurde. Da durch den Gasstrom ausgeschiedenes J mitgenommen werden konnte, war eine zweite mit JK gefüllte Flasche hinter die erste geschaltet, die etwas Thiosulfat enthielt. Man mufs immer kleine Mengen der Lösung auf ihren Gehalt an ClO_2 und Cl_2 prüfen, und die Gase durch den Luftstrom vollständig entfernen, weil man sonst wegen der verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Gase falsche Werte erhält.

ClO_2 und Cl_2 lassen sich am besten derart nebeneinander bestimmen, dafs man ihr Gemisch einmal in saurer, das andere Mal in neutraler Lösung mit JK reagieren läfst. Die Bestimmung des in saurer Lösung abgeschiedenen Jods, die als „Jodtitration" bezeichnet wird, wurde in der Weise ausgeführt, dafs zu 50 ccm einer 0.1—0.2 normalen Jodkaliumlösung zunächst eine gemessene Menge der fraglichen Lösung und hierauf 3—5 ccm 2-normaler Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Nach drei Minuten wurde dann das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (meist mit 0.1 norm.) titriert. Das Warten war nötig, weil die letzten Stadien der Reaktion nicht unmefsbar rasch verliefen und weil beim allzu frühzeitigen Hinzufügen des Thiosulfats ein Teil desselben zu Sulfat oxydiert werden würde.

Vermeidet man diese Fehler, so lassen sich ClO_2-Lösungen sicher bestimmen, unabhängig von der Konzentration der benutzten Reagentien und von der Mischungsfolge. Es verläuft also die Reaktion:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O$$

anscheinend ohne von störenden Nebenreaktionen begleitet zu sein.

Die Bestimmung des ClO_2 neben Cl_2 beruht nun darauf, dafs in neutraler Lösung ClO_2 nur ungefähr ein Fünftel von dem Jod in Freiheit setzt, das in saurer Lösung abgeschieden wird. Während Cl_2 in beiden Fällen nach der Gleichung:

$$Cl_2 + 2J' = 2Cl' + J_2$$

reagiert, reagiert ClO_2 in neutraler Lösung nach der Gleichung:

$$3ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3Cl' + 3J.$$

Die „Jodtitration“ verhält sich also zur „Jodtitration neutral“ für ClO_2 angenähert wie 5:1; genauer ergab sich 4.8:1; für Cl wie 1:1. Aus den beiden Gleichungen:

$$4.8(ClO_2) + (Cl) = \text{Jodtitration}$$
$$(ClO_2) + (Cl) = \text{Jodtitration neutral}$$

konnte die Konzentration der beiden Stoffe bestimmt werden, und zwar ist hier die Konzentration des ClO_2 in Molekülen, die des Cl_2 in g-Atomen im Liter gerechnet.

In einigen wenigen Fällen wurde statt dieses umständlichen Verfahrens einfach die auf ClO_2 und Cl_2 zu untersuchende Lösung zu einer verdünnten neutralen JK-Lösung gegeben und unmittelbar danach Natriumbikarbonat zugesetzt, um die Reaktion zwischen JO_3H und J' zu hemmen. Diese Methode ist nicht zu empfehlen, da die Reaktion $JO_3H + J'$ sehr rasch verläuft. Statt der Verhältniszahl 4.8 mufste wegen des so hervorgerufenen Fehlers eine kleinere (4.6—4.7) benutzt werden. Es war nicht zu umgehen, dafs die Bikarbonatlösung erst nach der Zugabe der $ClO_2 + Cl_2$-haltigen Flüssigkeit zugegossen wurde, man durfte nicht etwa die letzte Lösung zu einer bikarbonathaltigen JK-Lösung fügen, sonst wirkt Cl_2 auf J' unter JO'_3-Bildung ein,[1] während bei nachträglichem Zusatz des Bikarbonats, das normal mit dem JK reagierende Cl_2 schon völlig zu Cl' reduziert worden ist.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) 463.

Abgesehen von diesen beiden flüchtigen Stoffen kommen noch ClO_3', ClO_2', Cl' und $H^{\cdot}$ für die Analyse in Betracht. ClO_2' ergibt sich durch die Jodtitration; es zeigte sich, dafs auch der Vorgang:

$$ClO_2' + 4J' + 4H^{\cdot} = 4J + Cl' + 2H_2O$$

ohne störende Nebenvorgänge verläuft.

Zur Bestimmung des ClO_3' diente die „Ferrosulfattitration", die sowohl für reine Chlorsäurelösungen, wie für Gemische $HClO_3 + ClO_2 + Cl_2$, bezw. $ClO_3' + ClO_2' + ClO'$ in Anwendung kam. Falls es sich um reine Chlorsäurelösungen handelte, wurde die $HClO_3$ mit überschüssigem Ferrosulfat + konzentrierter Schwefelsäure (unter Kohlensäure) einige Minuten bei 100° behandelt. Nach dem Abkühlen unter CO_2 wurde das überschüssige Ferrosulfat in der üblichen Weise mit Permanganat titriert. In den anderen Fällen wurden die Lösungen bei Zimmertemperatur gemischt (um Verlust an ClO_2 zu vermeiden) und dann wie oben behandelt. Die Reaktion zwischen ClO_2 und Ferrosulfat verläuft praktisch momentan, ist aber für die Bestimmung von ClO_2 nicht brauchbar, weil ClO_3H dabei entsteht.[1]

Die Differenz der Ferrosulfat- und der Jodtitration ergab die Chlorsäurekonzentration; hatte man das ClO_2(ev. + Cl_2) mittels eines Luftstroms entfernt, so ergab die Ferrosulfattitration unmittelbar die ClO_3H-Konzentration. Schliefslich konnte man letztere auch dadurch feststellen, dafs man die Cl'-Konzentration von der $H^{\cdot}$-Konzentration abzog. Erstere wurde mit $AgNO_3$ (mit K_2CrO_4 als Indikator) in neutraler Lösung bestimmt; verdünnte Säuren wurden mit Barytwasser, konzentrierte mit kohlensäurefreier Natronlauge titriert. Die Versuche lehrten, dafs die Säuretitration (nach Entfernen des ClO_2 und Cl_2) gleich der Summe der Cl'- und der Ferrosulfattitration war, ein Zeichen, dafs nur diese zwei Säuren, HCl und $HClO_3$, vorhanden waren. Dies war vor allem auch deshalb wichtig, weil es Reaktionen des ClO_2 (z. B. die Zersetzung) zu verfolgen erlaubte, ohne dafs man auf Bestimmung der Oxydationswerte zu verschiedenen Zeiten angewiesen gewesen wäre; letzteres Verfahren hätte wegen der Flüchtigkeit des ClO_2 zu ungenauen Ergebnissen geführt.

Was weitere Einzelheiten (Beleganalysen usw.) betrifft, so mufs bezüglich dieser auf die schon erwähnte Abhandlung[2] verwiesen werden.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

§ II. Über die Zersetzung von ClO_2-Lösungen.

1. Zersetzung einer reinen ClO_2-Lösung.

Es wurde gleich bei den ersten Versuchen mit ClO_2 gefunden, dafs die Lösungen desselben nicht so unbeständig waren, wie früher angenommen worden ist. Die Zersetzung wird bekanntlich durch Licht und Wärme beschleunigt. Ich habe die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 0° im Dunkeln gemessen, und habe ferner den Einflufs der Reaktionsprodukte und verschiedener Katalysatoren bestimmt. Die ClO_2-Lösung wurde in zugeschmolzenen Rohren aufbewahrt und nach der gewünschten Zeit in der oben beschriebenen Weise auf die verschiedenen möglichen Stoffe untersucht. Es stellte sich heraus, dafs die Zersetzungsgeschwindigkeit einer reinen ClO_2-Lösung praktisch gleich Null ist, wie folgende Versuche zeigen. Die Anfangskonzentration des Chlordioxyds und der Salzsäure-Verunreinigung, und das Verhältnis der entstandenen $HClO_3$ zu der entstandenen HCl „$\left(\frac{HClO_3}{HCl}\right)$“ sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 1.

Zersetzung bei 0° im Dunkeln.

	ClO_2-Konzentr. in Molen	HCl-Konzentr. in Molen	Zeit in Wochen	Zersetzung in %	Entstandene $\frac{HClO_3}{HCl}$
a)	0.155	0.0011	7	0.6	2 0
b)	0.114	0.0010	5	3.4	3.0
c)	0.222	0.0020	6	2	2.2

Diese langsame Zersetzung wurde auch für einige andere Lösungen beobachtet. Das Mittel für das Verhältnis $\left(\frac{HClO_3}{HCl}\right)$ war etwa 3.0. Der niedrige Wert dieses Verhältnisses und der unregelmäfsige Verlauf der Zersetzung zeigten, dafs andere als die an anderer Stelle[1] beschriebene Reaktion:

$$6\,ClO_2 + 3\,H_2O = 5\,HClO_3 + HCl,$$

welche durch Chlorion beschleunigt wurde, stattfinden.

Der Zweck der folgenden Versuche war, jede Reaktion für sich zu isolieren und zu untersuchen.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906) (unter Druck).

2. Der Einfluſs der Reaktionsprodukte.

Wie schon angegeben, wird die Zersetzung durch Chlorion beschleunigt und erfolgt bei Überschuſs von Cl′ quantitativ nach der Gleichung:

$$6\,ClO_2 + 3\,H_2O = 5\,HClO_3 + HCl.^1$$

Die Anwesenheit von Kaliumchlorat hat nur wenig Einfluſs auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. In einer 0.28 Mol. ClO_2-Lösung, welche 0.167 Mol. in bezug auf ClO_3' und 0.0014 Mol. auf HCl war, hatte sich in fünf Wochen nur 3.8 % zersetzt. Das Verhältnis $\left(\frac{HClO_3}{HCl}\right)$ war 2.7.

Der Einfluſs des $H^{\cdot}$-Ions ist praktisch null. In einer Probe der Lösung (a), Tabelle 1, welche $^1/_{40}$ normal in bezug auf Schwefelsäure war, hatte sich in sieben Wochen nur 0.8 % zersetzt $\left(\frac{HClO_3}{HCl} = 2.0\right)$.

Die Anwesenheit von Chlor beschleunigt die Zersetzung. Für nicht zu kleine Mengen von Chlor wurde das Verhältnis $\left(\frac{HClO_3}{HCl}\right)$ annähernd = 1 gefunden. Die Untersuchungen werde ich weiter unten beschreiben. Die Reaktion findet nach dem Schema statt:

$$ClO_2 + {}^1/_2\,Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl.$$

Die Untersuchung der Reaktion zwischen $HClO_3$ und HCl zeigte, daſs die Reaktion eine umkehrbare ist (§ V).

3. Einfluſs von platiniertem Platin.

Bei Anwesenheit von platiniertem Platin findet dieselbe Reaktion statt, wie bei Anwesenheit von Chlorion; nämlich:

$$6\,ClO_2 + 3\,H_2O = 5\,HClO_3 + HCl.$$

50 ccm einer 0.122 Mol., nach der Reychlerschen[2] Methode hergestellten ClO_2-Lösung — diese sind stets etwas chlor-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

[2] *Bull. soc. chim.* 25 (1901), 659. Diese ClO_2-Lösungen werden durch Einwirkung von Kaliumchlorat auf Schwefelsäure hergestellt und enthalten, wie an anderer Stelle (*Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck) gezeigt wurde, immer Cl_2. So oft im folgenden Lösungen dieser Art benutzt wurden, ist dies durch ein R gekennzeichnet worden.

haltig — wurden in Berührung mit einem Stück platinierten Platin von 2 ccm Oberfläche in 5 Monaten im Dunkeln bei Zimmertemperatur vollständig zersetzt. Eine Sauerstoffbildung wurde nicht beobachtet. Das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ war = 4.18. Dieser niedrige Wert (anstatt 5) beruht offenbar auf der Anwesenheit von Chlor in der Lösung. Die Reaktion:

$$3Cl_2 + H_2O = HClO_3 + 5HCl$$

wird ebenfalls durch Pt[1] und ClO_2 (s. w. u.) beschleunigt, und da die resultierende Lösung kein Cl_2 mehr enthielt, mufste die Umwandlung nach diesem Schema eine praktisch vollständige gewesen sein. Hierdurch wird das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ verringert und zwar braucht man nur eine Chlorverunreinigung von 4 Verbindungsgewichten Chlor auf 100 Mol. ClO_2 anzunehmen, damit das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ von 5 auf 4.20 sinkt; in den nach der Methode von Reychler hergestellten Lösungen kann sogar noch mehr Chlor enthalten sein. Es darf deshalb als sehr wahrscheinlich angesehen werden, dafs eine reine Lösung in Gegenwart von Platin nach der oben angegebenen Gleichung sich zersetzen wird.

4. Einflufs von Kupfersulfat und Eisenalaun.

Zusätze von $CuSO_4$ und von Eisenalaun hatten kleine beschleunigende Wirkungen. Die Zersetzung ist ebenso wie die gewöhnliche (Tabelle 1) keine stöchiometrische.

5. Einflufs der Temperatur.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt zu mit steigender Temperatur. Sie ist unregelmäfsig und wurde nur in bezug auf Sauerstoffbildung untersucht. Diese wurde in mefsbarem Betrage bei 60° (im Dunkeln) in zwei Tagen nicht beobachtet, wohl aber entstand viel Sauerstoff bei 100°; es folgt daraus, dafs die Reaktion, in welcher Sauerstoff gebildet wird, einen sehr grofsen Temperaturkoeffizienten besitzt. Folgende Versuche zeigen, dafs diese Reaktion eine einfache Zersetzung in Chlor und Sauerstoff ist.

---

[1] Sirk, *Zeitschr. f. Elektroch.* 11 (1905), 261.

6. Die Reaktion $ClO_2 = {}^1/_2 Cl_2 + O_2$.

Die Reaktion findet, wie oben erwähnt, im Dunkeln bei 100° rasch statt. Chlorsäure und Salzsäure werden auch gebildet; aus dem Verlauf der Reaktion konnte leicht bewiesen werden, dafs diese Säuren in Folgereaktionen entstehen und dafs die primäre Reaktion die Zersetzung in Chlor und Sauerstoff war.

Die Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt und die Konzentrationen der Säuren in der Weise bestimmt, wie es in § I beschrieben ist. Der Sauerstoff ist nicht gemessen worden; beim Öffnen des Rohres entwichen immer etwas Chlordioxyd und Chlor. Das Verhältnis zwischen Chlordioxyd und Chlor in der Lösung (nach Abkühlen) wurde aus dem Verhältnis der beiden Jodtitrationen annähernd festgestellt. Zur Kontrolle wurde die ursprüngliche ClO_2-Konzentration aus den analytischen Resultaten berechnet. Wegen des Verlustes an ClO_2 und Chlor mufste diese berechnete Konzentration immer kleiner sein als die theoretische. Das Gegenteil würde bedeuten, dafs eine zu hohe Konzentration für Chlor angenommen worden war.

Um die etwas komplizierte Berechnung der Versuchsergebnisse klar zu machen, ist sie für den ersten Versuch im einzelnen angegeben.

In der Tabelle sind alle Konzentrationen als Mole pro Liter angeführt, nur der Wert der Jodtitration ist in Oxydationswerten notiert, da durch sie zwei Stoffe (Cl_2 und ClO_2) bestimmt werden. Die Gesamtsäurekonzentration, die deshalb weniger genau war, weil die Säure mit dem Glas reagierte, wurde nur zur Kontrolle der Einzelbestimmungen des Cl′ und des ClO_3' ausgeführt.

Tabelle 2.

Zersetzung einer ClO_2-Lösung bei 100° im Dunkeln.

	am Anfang	nach 2 Stdn.	
ClO_2-Menge	0.116 Mol.	—	
(Jodtitration	0.578 äquiv.	0.231 äquiv.)	
Verhältnis $\frac{\text{Jodtitration}}{\text{Jodtitr. neutral}}$	4.7	2.33	
Nach Entfernen der Gase			Entstandene Menge
$HClO_3$-Menge	0.00585 Mol.	0.01525 Mol.	0.0094 Mol.
HCl-Menge	0.00165 „	0.0089 „	0.00725 „
H˙-Menge	0.0075 „	0.023 „	0.0166 Mol.

Aus diesen Zahlen läſst sich berechnen, daſs etwa 60% des ursprünglichen ClO_2 in Chlor umgesetzt worden ist; da 30% unzersetzt geblieben sind, folgt, daſs etwa 85% ClO_2 in Cl_2 und O_2 zerfallen sind. Da das Verhältnis der entstandenen Säuren $\frac{HClO_3}{HCl}$ nur 1.3 ist, während es bei der Zersetzung von ClO_2 5 hätte sein müssen, so folgt daraus, daſs Cl_2 mit zur Bildung der Säuren beizutragen hat.

Da ferner nur 8% des ursprünglichen ClO_2 (soviel berechnet ich, wenn man das mitreagierende Cl_2 berücksichtigt) in die Säuren sich umgesetzt haben, so ergibt sich daraus, daſs die Reaktion nur eine kleine Rolle spielt, möglicherweise nur als eine Folgereaktion.

Folgende kleine Tabelle gibt einen Überblick, welche ClO_2-Mengen zur Bildung der gefundenen Reaktionsprodukte erforderlich sind:

	Gefundene Menge	Entspr. ClO_2-Menge
ClO_2	0.0356 Mol.	0.0356 Mol.
$^1/_2Cl_2$	0.053 „	0.053 „
Säure	0.0166 „	0.0166 „
		0.105 Mol. anstatt 0.116,

so daſs 0.011 ClO_2 durch Entweichen verloren gingen.

(S. Tabelle 3, S. 226.)

Aus diesen Resultaten folgt zunächst, daſs die Zersetzung von ClO_2 in Cl_2 und O_2 die vorwiegende Reaktion ist; aber sie ist auch wahrscheinlich die primäre. Dafür spricht vor allem, daſs die sich bildenden Säuremengen mit der Zeit wachsen. Denn da das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ weder dem bei der Zersetzung des ClO_2 allein, noch des Cl_2 allein entspricht, läſst sich das Anwachsen nur so erklären, daſs das ClO_2 mit dem Cl_2 in einer Folgereaktion reagiert. Da ClO_2 und Cl_2 allein in Lösung relativ beständige Stoffe sind, beide zusammen aber nicht, so läſst sich vermuten, daſs eine Reaktion zwischen beiden vorhanden ist. Dies wurde schon oben erwähnt und im folgenden untersucht. Es soll nur noch auf die auffallende Tatsache aufmerksam gemacht werden, daſs das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ von einem 1 übersteigenden Wert beim Verlauf der Reaktion unter 1 sinkt. Ob die Zersetzung des ClO_2 in Cl_2 und O_2 in der Gas-

Tabelle 3.

Zersetzung einer ClO_2-Lösung bei 100° im Dunkeln.

Experimentelle Resultate	am Anfang	Entstandene Mengen Rohr 1,	Rohr 2,	Rohr 3,	Rohr 4	
Zeit in Stunden	0	1	4	8	20	
ClO_2-Menge	0.127	—	—	—	—	Mol.
Jodtitration	0.637	0.418	0.420	0.037	0.038	norm.
Verhältnis $\frac{\text{Jodtitration}}{\text{Jodtitration neutr.}}$	4.7	3.83	3.82	1.07	1.10	
$HClO_3$-Menge	0.0030	0.0058	0.0066	0.0220	0.0261	Mol.
HCl-Menge	0.00185	0.0025	0.00388	0.0284	0.0343	„
$H^{\cdot}$-Menge	0.00485	0.0076[1]	0.0099	0.0494	0.0510	„
Berechnungen:						
Verhältnis: $\frac{\text{entstandene } HClO_3}{\text{entstandene } HCl}$		2.32	1.70	0.77	0.76	
Die gefund. ClO_2-Menge entspr.		0.078	0.078	0.001	0.001	Mol. ClO_2
Die gefund. Cl_2-Menge entspr.		0.030	0.032	0.030	0.031	„
Die gefund. Säuremenge entspr.		0.008	0.010	0.050	0.060	„
Gefunden anstatt 0.127 Mol.		0.116	0.120	0.081	0.092	Mol. ClO_2
% des ursprüngl. ClO_2, welches mit Chlor reag. hat, um $HClO_3$ und HCl zu bilden		5.2	5.7	14.5	19.0	%
% des ursprüngl. ClO_2, welches sich in Cl_2 und O_2 zersetzt hat, etwa		34	32	84	80	„
% des verschwundenen ClO_2, welches sich in Cl_2 und O_2 zersetzt hat, etwa		85	80	84	80	„

oder in der Flüssigkeitsphase sich vollzieht, war nicht zu entscheiden; wahrscheinlich tritt sie in beiden ein. Es mufs noch erwähnt werden, dafs der Vorgang unregelmäfsig ist und die Versuche nicht reproduzierbar sind.

7. Die Reaktion $ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl$.

In folgenden Versuchen wurde die im Dunkeln verlaufende Zersetzung von Lösungen untersucht, welche ClO_2 und Chlor in verschiedenen Mengen enthielten. Die anfängliche Zusammensetzung jeder Lösung wurde aus den abgemessenen Mengen der ClO_2 und Cl_2-Lösungen bestimmt und findet sich an der Spitze jeder Tabelle angegeben. Das Verhältnis zwischen den zwei Jodtitrationen wurde auch nach der zweiten im § I beschriebenen Methode (direkte Be-

[1] Die gefundenen „Säuremengen“ waren immer zu klein. (Siehe oben.)

stimmung von ClO_2 und Cl_2 in der Ausgangslösung, Zugabe von Bikarbonat) zur Kontrolle festgestellt, und zeigte genügende Übereinstimmung.

Die Versuche wurden in der üblichen Weise ausgeführt. Der Zweck der Messungen war den Quotient $\frac{\text{entstandene } HClO_3}{\text{entstandene } HCl}$ zu bestimmen, welcher in der letzten Kolonne angegeben ist.

Das Verhältnis zwischen den reagierenden Substanzen, Chlordioxyd und Chlor wurde zwischen 3 : 1 und 1 : 3 variiert. Eine Gasbildung konnte in keinem Versuch konstatiert werden.

(S. Tabellen 4, 5 u. 6, S. 228 u. 229.)

Diese experimentellen Resultate erlauben folgende Schlüsse:

a) Es findet eine Reaktion zwischen ClO_2 und Cl_2 statt, bei der fast gleiche Mengen Chlorsäure und Salzsäure entstehen. So lange das Verhältnis zwischen der Chlordioxyd- und Chlorkonzentration sich zwischen 1 : 3 und 3 : 1 bewegt, ändert sich bei nicht allzu hoher Temperatur das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ nur von 0.9 zu 1.1. Es handelt sich also um die Reaktion:

$$ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl.$$

b) Eine Änderung der ClO_2-Konzentration hat einen viel gröſseren Einfluſs auf die Geschwindigkeit der Reaktion als eine gleiche Änderung der Chlorkonzentration (vergl. Tabellen 5 u. 6).

c) Das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ ist am gröſsten, wenn der ClO_2-Überschuſs am gröſsten ist, wie es auch in der Zersetzung des ClO_2 bei 100° gefunden wurde.

d) Mindestens zwei andere Reaktionen müssen angenommen werden:

1. Um die Entstehung eines $HClO_3$-Überschusses in dem letzten Versuch, Tabelle 5, zu erklären, kann man annehmen, daſs die Reaktion:

$$6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl$$

durch das sich bildende Cl' beschleunigt wird (siehe auch § IV).

2. Um die Entstehung eines HCl-Überschusses in Versuch 5, Tabelle 4 und in Tabelle 6 zu erklären, läſst sich vielleicht die Reaktion:

Tabelle 4.

Etwa äquivalente Mengen ClO_2 0.50 molar im Liter, Cl 0.44 äquiv „ „

Messungs-Nr.	Temperatur in ° C	Zeit in Tagen	Jodtitration äquiv.	Jodtitration / Jodtitr. neutral	Konzentration in Millimolen				Verhältnis entstand. $HClO_3$ / entstand. HCl
					Säure	Cl′	ClO'_3	ClO'_3 berech.	
1	18	0	0.291 [1]	3.2	5.47	1.72	3.7	3.75	
2	18	8	0.26 [1]	3.4	10.40	4.20	6.4	6.20	2.6 /2.5 = 1.04
3	18	90	0.21 [1]	—	19.76	8.67	—	11.10	7.35/6.95 = 1.06
4	0	13	0.280	3.3	7.10	2.50	4.6	4.60	0.85/0.8 = 1.06
5	{ 0 60	13 1	0.226	3.4	29.9	16.4	13.4	13.5	8.9 /13.9 = 0.67

Tabelle 5.

ClO_2-Überschüsse. $3\,ClO_2 : 1\,Cl$ Chlordioxyd 0.112 molar. Chlor 0.037 äquiv.

Messungs-Nr.	Temperatur in ° C	Zeit in Tagen	Jodtitration norm.	Jodtitration / Jodtitr. neutral	Konzentration in Millimolen				Verhältnis entstand. $HClO_3$ / entstand. HCl
					Säure	Cl′	ClO'_3	ClO'_3 berech.	
1	18	0	0.597	4.0	11.0	3.57	7.5	7.4	
2	18	4	0.572	—	19.7	7.7	12.1	12.0	4.6 /4.1 = 1.12
3	18	39	0.401	—	60.2	26.7	34.1	33.5	26.6/23.1 = 1.15
4	18	111	0.250	—	104.7	38.0	—	66.7	59.3/34.4 = 1.72
5	18	112	0.250	4.8 [2]	105.2	38.6	67.2	66.6	59.7/35.0 = 1.71
6	60	0.73	0.511	—	47.9	18.2	24.0	23.7	16.5/14.6 = 1.13
7	60	2.0	0.390	—	72.3	30.1	43.0	42.2	35.5/26.5 = 1.34

[1] Die Lösung wurde in einer Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt, und Proben 1, 2 und 3 zur Analyse genommen.

[2] Das Verhältnis zwischen den zwei Jodtitrationen in Versuch 5, Tabelle 5 und Versuch 3, Tabelle 6 wurde nach der ersten Methode durch Analysieren des Gases bestimmt. Die Tatsache, daſs in Versuch 5, Tabelle 5, fast reines ClO_2 vorhanden ist, zeigt, daſs die ClO_2-Konzentration am Anfang gröſser als 0.112 Mol. und daſs die Chlorkonzentration kleiner als 0.037 normal war.

Tabelle 6.

Chlorion-Überschüsse. ClO_2 0.044 molar. Cl 0.18 äquiv.

Messungs-Nr.	Temperatur in °C	Zeit in Tagen	Jodtitration norm.	Jodtitration / Jodtitr. neutral	Konzentration in Millimolen: Säure	Cl'	ClO'_2	ClO'_3 berech.	Verhältnis entstand. $HClO_3$ / entstand. HCl
1	18	0	0.351	2.1	6.3	3.1	3.2	3.2	
2	18	46	0.231	—	31.7	16.6	15.3	15.1	12.1/13.5 = 0.90
3	18	120	0.202	1.86[1]	57.9	31.2	—	26.7	23.5/28.1 = 0.84
4	60	Stdn. 19	0.284	—	32.9	19.4	13.3	13.5	10.2/16.3 = 0.62
5	60	51	0.233	—	58.0	34.2	23.0	23.8	19.8/31.1 = 0.64

$$3Cl_2 + 3H_2O = HClO_3 + 5HCl$$

heranziehen.

e) Eine Temperaturerhöhung begünstigt die Salzsäurebildung. Tabellen 4 und 6, vergl. Versuch 3 mit Versuch 5. Tabelle 5, vergl. Versuch 5 mit 7.

Es ist merkwürdig, dafs die Zersetzung von Cl_2- und ClO_2-Lösungen für sich allein sehr langsam verlaufende Vorgänge sind, während ein Zusatz von ClO_2 die Zersetzung einer Cl_2-Lösung beschleunigt und umgekehrt. Dies macht es sehr unwahrscheinlich, dafs es sich hier nur um diese zwei nebeneinander verlaufenden Vorgänge handelt, es spricht eher dafür, dafs hier eine stöchiometrische Reaktion in Frage kommt, zumal die Geschwindigkeit bei Gleichheit der Cl_2 und ClO_2-Menge ungefähr am gröfsten ist und ferner das Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$ in einem weiten Bereich gleich 1 gefunden wurde. Am entschiedensten spricht aber für die Auffassung die Tatsache, dafs die umgekehrte Reaktion zwischen $HClO_3$ und HCl bereits bekannt ist (siehe § V).

8. Der Einflufs des Sonnenlichtes.

Ich habe die Zersetzung im Sonnenlicht bisher nicht eingehend untersucht, möchte aber das anderweitig gewonnene Material im Anschlufs an meine übrigen Versuche mit ein paar Worten disku-

[1] S. Note 2, S. 228.

tieren. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dafs ich, wegen der Lichtempfindlichkeit des ClO_2, die auch in anderen Reaktionen zutage tritt, meine **sämtlichen Versuche** im **Dunkeln** ausgeführt habe.

Es ist bekannt, dafs Licht eine stark beschleunigende Wirkung auf die Zersetzung von ClO_2-Gas und ClO_2-Lösungen ausübt. Popper[1] fand, dafs sie eine vollständige war und nimmt in offenen Gefäfsen (wobei also das Cl_2 entweichen kann) folgende Reaktion an:

$$3ClO_2 + H_2O = 2HClO_3 + {}^1/_2O_2 + {}^1/_2Cl_2.$$

Dafs hier wirklich die Chloratbildung mit dem Lichteinflufs etwas zu tun hat, ist unwahrscheinlich, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Auch **trockenes** ClO_2-Gas zerfällt in Cl_2 und O_2 im Sonnenlicht;

2. der Zerfall von ClO_2 in Cl_2 und O_2 wurde bei höherer Temperatur von mir als der wahrscheinlich primäre Vorgang aufgefafst, und die Wirkung des Lichtes und der Temperaturerhöhung geht in vielen Erscheinungen parallel;

3. Gelegenheit für Chloratbildung ist vorhanden, wenn ClO_2 und Cl_2 nebeneinander vorhanden sind;

4. dafs Popper in offenen Gefäfsen nur wenig Cl' fand, hat wohl seinen Grund darin, dafs dieses mit dem jedenfalls vorhandenen ClO' (dieses tritt, wie weiter unten ausgeführt ist, sehr wahrscheinlich auf, wenn $HClO_3$ und HCl entstehen) Cl_2 gibt, welches entweicht.

Demnach hat die reine Zersetzung in Cl_2 und O_2 das meiste für sich. Popper hat die gleiche Reaktion im Licht in geschlossenen Gefäfsen untersucht und gelangt hier zu der komplizierten Gleichung:

$$18ClO_2 + 9H_2O = 13HClO_3 + 3O_2 + 5HCl.$$

Diese Gleichung ist als vollständiger Ausdruck der Tatsachen nicht nur an und für sich unwahrscheinlich, weil sie so kompliziert ist, und weil die Menge der Reaktionsprodukte nur am Ende und nicht während des Verlaufes bestimmt wurden (was allein über die wirklich verlaufenden Vorgänge zu entscheiden erlaubt), sondern fordert auch im übrigen die gleiche Kritik heraus wie die oben genannte Gleichung.

---

[1] Popper, *Lieb. Ann.* 227 (1884), 161; 231 (1885), 137.

Erwähnt mag noch werden, daſs bei den POPPERschen Versuchen auch die Reaktion $Cl_2 + H_2O = 2HCl + {}^1/_2 O_2$ eine Rolle spielen kann.

9. Erörterung der möglichen Reaktionen.

Folgende Reaktionen sind also bei der Zersetzung von Chlordioxyd in Betracht zu ziehen:

$$\begin{aligned} &\text{I.} && ClO_2 = {}^1/_2 Cl_2 + O_2 \\ &\text{II.} && 6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl \\ &\text{III.} && ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O = HClO_3 + HCl \\ &\text{IV.} && 3Cl_2 + 3H_2O = HClO_3 + 5HCl \\ &\text{V.} && Cl_2 + H_2O = 2HCl + {}^1/_2 O_2. \end{aligned}$$

Von diesen sind die ersten drei isoliert und für sich allein untersucht worden. II wird durch Chlorion und durch platiniertes Platin beschleunigt; III ist die rascheste Reaktion, welche bei der Zersetzung einer ClO_2-Chlorlösung im Dunkeln stattfindet. I findet bei höheren Temperaturen und wahrscheinlich im Sonnenlicht statt.

Reaktion IV wird wahrscheinlich durch platiniertes Platin beschleunigt.[1] Es ist bekannt, daſs sie auch in Anwesenheit von Silberion stattfindet; nach STAS entsteht zugleich $AgClO_3$, $AgCl$ und O_2, was ich bestätigen konnte.

Reaktion V wird durch Licht beschleunigt, und ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Reaktion der unterchlorigen Säure $HClO = HCl + {}^1/_2 O_2$.[2] Die drei Reaktionen II—IV sind wahrscheinlich nicht voneinander unabhängig. Es ist bekannt, daſs Cl_2 in Gleichgewicht mit HClO steht; von II ist an anderer Stelle[3] gezeigt worden, daſs sie bei Gegenwart von Cl′ unter Bildung von $HClO_2$ und HClO verläuft und von III werden die gleichen Zwischenprodukte in § V als wahrscheinlich in Betracht gezogen werden. Man wird also eine gegenseitige Beeinflussung der drei Reaktionen zu erwarten haben.

§ III. Die Reaktion zwischen ClO_2 und OH-Ion.

Wie schon bekannt, können die Chloritlösungen durch die Reaktion zwischen ClO_2 und OH′ hergestellt werden. Diese erfolgt nach der Gleichung:[4]

---

[1] SIRK, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 261.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 463.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

[4] Wie schon die Gleichung erkennen läſst, handelt es sich um eine Reaktion des OH′; deshalb verhalten sich allem Anschein nach NH_3-Lösungen

$$2ClO_2 + 2OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O.$$

Es wurde eine Reihe von Experimenten angestellt, um zunächst qualitativ den Einflufs der OH'-Konzentration festzustellen, die dann durch kinetische Versuche ergänzt wurden.

1. Die Reaktion mit Natrium-Bikarbonat-Lösungen.

Aus Versuchen von REYCHLER[1] mit Kaliumbikarbonatlösungen ging schon hervor, dafs diese Reaktion nur sehr langsam verlaufen würde. Ich habe dies durch folgenden Versuch bestätigt: etwa 4 g festes Natriumbikarbonat wurde zu einer 0.15 mol. ClO_2-Lösung, welche etwas Schwefelsäure enthielt, gegeben. Das Rohr wurde zugeschmolzen und im Dunkeln bei 0° 7 Wochen lang gelassen. Eine merkliche Abnahme der Farbe liefs sich lange nicht konstatieren. Noch nach der genannten Zeit war die Lösung schwach gelb gefärbt. Beim Öffnen des Rohres wurde ein starker Überdruck (CO_2) beobachtet.

Die Analysen ergaben folgende Resultate (Tabelle 7). Alle Versuche sind auf Mol. pro Liter umgerechnet worden; nur die Oxydationswerte mufsten in Oxydations-(Normal-)Einheiten gegeben werden.

Tabelle 7.

Experimentelle Resultate	Am Anfang	Am Ende
Oxydationswert der Lösung (Jodtitration) .	0.750	0.2762 norm.
Nach Entfernen des Gases mit einem Luftstrom.		
Oxydationswert (Jodtitration)	0.0	0.2672 „
Oxydationswert ($FeSO_4$-Titration)	0.0126	0.7135 „
$AgNO_3$-Titration	0.0011	0.0033 Mol.

Die Berechnungen ergeben:

Unzersetztes ClO_2 nach der Reaktion . . .	0.0018 Mol.
Chlorat gebildet	0.0723 „
Chlorit gebildet	0.0668 „
Cl'-Ion	0.0022 „
	0.143 Mol.

Das gefundene „Gesamtchlor" entspricht also einer .	0.143 Mol.	ClO_2-Lösung
Die ursprüngliche Lösung war	0.150	„
„Überschufs" an Chlorat über Chlorit	0.0055	„

$$\text{Verhältnis} \frac{\text{Überschufs an Chlorat}}{\text{Cl'-Ion gebildet}} = \frac{0.0055}{0.0022} = 2.5$$

im Dunkeln wie solche von NaOH und KOH; im Sonnenlicht tritt eine andere Reaktion auf: schneeweifse Nebel treten auf, die gelbe Farbe verschwindet viel rascher wie im Dunkeln; wieder ins Dunkle gebracht, lösen sich die Nebel schnell.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

Diese Resultate zeigen, daſs nach 7 Wochen etwa 1.3 % des Chlordioxyds noch unzersetzt geblieben war, und daſs mehr als 93 % nach obiger Gleichung reagiert hatten, um gleiche Mengen von ClO_3' und ClO_2' zu bilden.

Das übrige Dioxyd hat sich wahrscheinlich mit dem vorhandenen oder sich bildenden Cl_2 (eine geringe Zersetzung nach der Gleichung $2ClO_2 = {}^1/_2Cl_2 + O_2$ findet stets statt) unter ClO_3' und Cl'-Erzeugung umgesetzt.

Die Differenz zwischen der ursprünglichen ClO_2-Konzentration und der berechneten kann dadurch erklärt werden, daſs etwas ClO_2 beim Einfüllen des Rohres verloren ging, und daſs sich Natriumhypochlorit in kleinen Mengen gebildet hatte.

Der langsame Verlauf dieser Reaktion, welche mit Kalilauge in wenigen Stunden beendet wird, zeigt, daſs die Geschwindigkeit von der OH'-Konzentration abhängig ist.

(Vergleiche die kinetischen Versuche unten.)

Es ist nicht ohne Bedeutung, daſs ein Chlorit in einer Bikarbonat-Kohlensäurelösung beständig ist. Diese Tatsache machte es möglich, die Chloritstufe in den in der Einleitung erwähnten Reaktionen abzufangen. Im Vergleich mit den raschen Reaktionen, welche untersucht wurden, kam die langsame Reaktion zwischen ClO_2 und Natriumbikarbonat nicht in Betracht.

Wie schon erwähnt, erleidet eine Lösung von chloriger Säure eine freiwillige Zersetzung und ist im allgemeinen eine sehr unbeständige Substanz. Eine ClO_2'-Ionlösung bleibt dagegen monatelang unverändert. Folglich ist es sehr wahrscheinlich, daſs das Chlorit in der Bikarbonatlösung nur in der Form von ClO_2'-Ionen vorhanden ist. Dies würde bedeuten, daſs chlorige Säure eine viel stärkere Säure ist als eine Bikarbonat-Kohlensäurelösung. Sie ist wahrscheinlich auch stärker als Kohlensäure selbst, da am Ende des Versuches viel CO_2 und wenig $NaHCO_3$ vorhanden war.

Dieser Schluſs wurde weiter noch bestätigt durch Versuche, in welchen Kohlensäure durch eine reine neutrale Chloritchloratlösung langsam geleitet wurde. Die mit CO_2 gesättigte Lösung erlitt in drei Stunden praktisch keine Zersetzung, und es entstand kein ClO_2. War aber unterchlorige Säure vorhanden, so wurden die Lösungen schnell gelb, da die oben erwähnte Reaktion nach der Gleichung:

$$ClOH + ClO_2H = ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

vor sich geht.

2. Kinetische Untersuchung der Reaktion zwischen ClO_2 und Natronlauge.

Es war von Interesse, diese Reaktion zu verfolgen, weil möglicherweise ein hydrolytischer Vorgang der Form:

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

vorlag, der durch die Anwesenheit des OH-Ions beeinflufst werden mochte.

Die Versuche wurden im Dunkeln bei 0° angestellt und zwar mit sehr verdünnten Lösungen, um die Geschwindigkeit in mefsbare Gebiete zu bringen und allzu starke Wärmeentwickelungen zu vermeiden. Es wurden kleine Mengen von ClO_2-Lösung[1] mit überschüssiger, kohlensäurefreier NaOH (Kahlbaum) vermischt, deren Gehalte nachträglich bestimmt wurden. Die anfängliche ClO_2-Konzentration ergab sich aus der ClO_2'-Konzentration nach Beendigung der Reaktion und zwar war sie $^{10}/_4$ der letzteren, in Oxydationseinheiten gerechnet (vergl. Reychler). Diese und die in gewöhnlicher Weise bestimmte OH′-Konzentration finden sich an der Spitze der Tabelle. Es wurde in 300 ccm fassende Glasflaschen (mit Stöpseln) gearbeitet und die zu analysierende Flüssigkeitsmenge mit einer grofsen, rasch auslaufenden Pipette (meist 20 ccm) zu einer sauren JK-Lösung gegeben; das ausgeschiedene Jod wurde mit sehr verdünntem (0.01) Thiosulfat titriert; die Konzentration wird in den Tabellen in Mol. pro Liter angeführt.

Es sind nicht alle Versuche angeführt, sondern nur zwei typische ausführlich; für die anderen sind blofs die Anfangskonzentrationen und die Konstante gegeben. Wo OH′-Ion im Überschufs war, erwiesen sich die Versuchsergebnisse als reproduzierbar.

Es zeigte sich, dafs der Vorgang nach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d(ClO_2)}{dt} = {}_3k(ClO_2)^2(OH')$$

verlief; wurde OH′ konstant im Überschufs gehalten, so gilt $\frac{dx}{dt} = {}_2k(A-x)^2$, wo A die Anfangskonzentration des ClO_2 und ${}_2k = {}_3k(B-x)$, wo B die Anfangskonzentration des OH′ bedeutet.

[1] Es wurden sowohl reine CO_2-haltige Lösungen, wie die nach der Methode von Reychler hergestellten Cl_2-haltigen verwendet.

Die integrierte Gleichung ist:

$$_2k = \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{(x_2 - x_1)}{(A - x_1)(A - x_2)}$$

ro die Indizes 1 und 2 auf je zwei aufeinander folgende Beobach-
ungen weisen, die miteinander kombiniert werden. Um zu zeigen,
afs die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} 2.3 = {_1k}(A - x), \text{ integriert } {_1k} = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{A - x_1}{A - x_2}$$

icht gilt, sind die $_1k$-Werte mit angegeben.

Tabelle 8.

(Versuch 2, Tabelle 10) A = 0.00360 Mol. B = 0.0596 „

t	$(A-x)\cdot 10^3$	$_1k\cdot 10^3$	$_2k$	$_3k = \frac{_2k}{B-x}$
0	(3.60)			
1	3.10			
6	2.43	21.0	17.8	305
12	1.91	17.5	18.6	321
20	1.47	14.1	19.1	333
36	0.96	11.5	22.6	396
50	0.73	8.3	23.0	405
80	0.43	7.6	32.2	589

Für die erste Hälfte der Reaktion $_2k$ = 18.5 $_3k$ = 320.

Tabelle 9.

(Versuch 7, Tabelle 11) A = 0.00304 Mol. (R) B = 0.0610 „

t	$(A-x)\cdot 10^3$	$_1k\cdot 10^3$	$_2k$	$_3k = \frac{_2k}{B-x}$
0	(3.04)			
1	2.52			
5	2.14	17.7	17.6	293
10	1.80	15.2	17.7	296
15	1.56	12.3	17.45	292
25	1.187	11.8	18.45	311
52	0.692	8.7	20.5	350
100	0.367	5.7	23.6	404

Für die erste Hälfte der Reaktion ist $_2k$ = 17.8, $_3k$ = 295.

Es ist klar, daſs die Reaktion in erster Annäherung von der zweiten Ordnung in bezug auf Chlordioxyd ist. Der Gang des $_2k$ wird erheblich, erst nachdem sich 70 bis 80 % des Chlordioxyds umgewandelt haben, $_1k$ dagegen zeigt einen Gang von Anfang an.

Folgende Tabellen geben die Werte der „Konstanten". $_1k \times 10^3$, $_2k$ und ihren Gang für verschiedene Versuchsreihen. Werte nach einer Umwandlung von 80 % sind nicht berücksichtigt. Die Mittelwerte von $_2k$ und $_3k$ (in den letzten zwei Spalten) sind für die erste Hälfte der Reaktion berechnet. Die folgenden Tabellen lassen ferner noch den Einfluſs von Chlor-, Chlorion-, Chlorationzusätzen und der Temperatur erkennen.

Tabelle 10.

Versuche mit reinen Chlordioxydlösungen.

Vers.-Nr.	$A\cdot 10^3$	$B\cdot 10^3$	$_1k\cdot 10^3$	$_2k$	Mittelwerte $_2k$	$_3k$
1	1.70	20.1	35—24	76 (steigt)	76	380
2	3.60	59.8	21—8	18—23	18.5	320
3	1.86	38.0	8—4	12—16	14	370
4	5.50	17.0	24—8	4.9—3.8	4.8	310

Tabelle 11.

Versuche mit chlorhaltigen Lösungen (*R*).

Vers.-Nr.	$A\cdot 10^3$	$B\cdot 10^3$	$_1k\cdot 10^3$	$_2k$	Mittelwerte $_2k$	$_3k$
5	2.80	202	42—22	63—83	63	310
6	1.87	62		19—23	21	340
7	3.04	61	17—6	17.6—22	17.6	290
8	3.20	60	17—6	16—18	17	285
9	2.55	36	10—5	10—12	10.4	290
10	2.50	18	5—2	5.6	5.6	330
						310

Tabelle 12.

Einfluſs von Chlor; zugegebenes Chlor 0.00006 norm.

Vers.-Nr.	$A\cdot 10^3$	$B\cdot 10^3$	$_1k\cdot 10$	$_2k$	Mittelwerte $_2k$	$_3k$	Vergleiche
11	3.46	60	21—7	17—23	18.8	320	Nr. 2
12	3.02 (R)	60	16—5	17—20	17.5	300	„ 7

Tabelle 13.

Einfluſs von Cl′ und ClO_3′.

Versuch 13. NaCl 1.0 Mol.

„ 14. $NaClO_3$ 0.5 „

Vers.-Nr.	$A\cdot 10^3$	$B\cdot 10^3$	$_1k\cdot 10_3$	$_2k$	Mittelwerte $_2k$	$_3k$	Vergleiche
13	3.30 (R)	60.0	19—7	20—25	21	360	Nr. 7
14	3.10 (R)	58.6	21—9	25—33	26	450 (Titration nicht mehr sehr genau)	

Tabelle 14.

Einflufs der Temperatur.

	Temperatur = 19°.				Mittelwerte	
Vers.-Nr.	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	${}_1k \cdot 10$	${}_2k$	${}_2k$	${}_3k$
15	3.12 (R)	60.6	48—18	51—60	54	920
16	3.13 (R)	58.6	46—22	52—80	56.0	980

Berechneter Temperaturkoeffizient $\frac{{}_3k_{T+10}}{{}_3k_T}$ = (ungefähr) 1.81.

Es folgt aus diesen Resultaten, dafs die Geschwindigkeit der Reaktion in Anwesenheit überschüssigen Alkalis streng proportional der ersten Potenz der OH'-Konzentration und annähernd proportional der zweiten Potenz der ClO_2-Konzentration ist. Die Anwesenheit kleiner Hypochloritmengen hat keinen Einflufs auf den Verlauf der Reaktion. Da die sehr konzentrierten Cl'- und ClO_3'-Lösungen nur eine kleine beschleunigende Wirkung zeigen, können diese Ionen in verdünnter Lösung nur einen verschwindend kleinen Einflufs haben. Der Temperaturkoeffizient für 10° ist etwas gröfser als 1.8.

Die Zunahme der Konstanten ${}_2k$ und ${}_3k$ während eines Versuches, und besonders die starke Zunahme in den letzten Messungen bedeutet, dafs in einer sehr verdünnten ClO_2-Lösung die Reaktion eine gröfsere Geschwindigkeit hat, als der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = {}_3K(A-x)^2(B-x) \text{ entspricht.}$$

In der Tat zeigen die Resultate, dafs die Konstanten (${}_3k$) in den verschiedenen Versuchen zunehmen, je stärker die Anfangskonzentrationen (A) abnehmen. Es wurde versucht, diesen Einflufs zu verfolgen und zu dem Zweck Versuche mit kleinen annähernd äquivalenten Mengen von ClO_2 und OH' angestellt; hier mufste die Reaktionsordnung niedriger als 3 und die Konstante höher als 300 gefunden werden. Dies war der Fall (zwei Versuche ergaben etwa 600), aber die Versuche liefsen sich so schlecht reproduzieren, dafs auf sie nicht näher eingegangen werden soll.

Schliefslich mag kurz der wahrscheinliche Mechanismus dieser Reaktion besprochen werden; primär dürfte wohl der Vorgang $2ClO_2 + OH' = ClO_3' + HClO_2$ statthaben, an den sich die rasche Folgereaktion $HClO_2 + OH' = ClO_2' + H_2O$ anschliefst; die Bruttogleichung ist dann:

$$2ClO_2 + 2OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O.$$

Die Mitwirkung des OH′ ist kein Beweis gegen, aber auch kein Beweis für die Existenz des hydrolytischen Gleichgewichtes:

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3.$$

§ IV. Die Zersetzung einer sauren Chlorat-Chloritlösung.

1. Gründe für die Existenz des Gleichgewichtes $2ClO_2 + H_2O = HClO_3 + HClO_2$.

Die Zersetzung einer angesäuerten Chlorat-Chloritlösung wurde untersucht, um einen positiven Beweis für die Existenz des Gleichgewichtes:

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_3 + HClO_2$$

zu erbringen.

Bis jetzt ist dies Gleichgewicht aus folgenden Gründen als etwas Selbstverständliches betrachtet worden:

a) Gleiche Mengen von Chlorit und Chlorat entstehen in der Reaktion zwischen ClO_2 und OH′-Ion und beim Ansäuern einer Chlorat-Chloritlösung wird die Flüssigkeit gelb: ein Zeichen, dafs ClO_2 jedenfalls vorhanden ist.

b) Die Analogie mit Stickstoffperoxyd.[1]

Zu diesen können als Resultate meiner Untersuchungen folgende hinzugefügt werden.

c) Die Geschwindigkeit der Bildung von ClO_2 in einer sauren Chlorit-Chloratlösung wird durch Zusatz von Kaliumchlorat oder von Schwefelsäure beschleunigt und ist gröfser in einer konzentrierten Chloritlösung, als in einer verdünnten. Auf Grund der Untersuchung des Verlaufes der Reaktion zwischen ClO_2 und OH′ (§ III) ist folgende kinetische Gleichung zu erwarten:

$$\frac{d(ClO_2)}{dt} = K(ClO_3')(ClO_2')(H^{\cdot}),$$

mit der der obenerwähnte Einflufs von ClO_3', $H^{\cdot}$ und ClO_2' qualitativ übereinstimmt.

d) Der anderen Ortes[2] besprochene Umstand, dafs ClO_2 sich dem Cl_2 auffallend analog verhält.

[1] Siehe *Gilberts Ann.* 52 (1816), 197. Nachschrift.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906) (unter Druck).

Es mag noch erwähnt werden, dafs OECHSLI[1] zur Erklärung der Bildung von ClO_2 aus ClO_3H und konzentrierter Schwefelsäure eine primäre Bildung von chloriger Säure mit der Folgereaktion:

$$ClO_3H + ClO_2H = 2ClO_2 + H_2O$$

angenommen hat.

2. Gegengründe.

Das nähere Eingehen auf diese Beweisgründe und die Untersuchung der Zersetzung von Chlorit-Chloratlösungen lehrten aber, dafs, mit der möglichen Ausnahme (*c*), keiner dieser Beweisgründe Stich hält.

Es finden andere Reaktionen statt, nicht blofs ClO_2-Bildung. Chlor findet sich stets als Reaktionsprodukt, und die Chlorsäurekonzentration nimmt immer zu, anstatt ab. Mit anderen Worten scheint sich in einer wässerigen Lösung nur die chlorige Säure zu zersetzen, und die Entstehung von ClO_2 (a) ist deshalb kein Beweis, dafs eine Reaktion zwischen Chlorsäure und chloriger Säure stattfindet.

Geht sie überhaupt vor sich, so kann sie nur eine sehr geringe Geschwindigkeit besitzen, da in einer verdünnten Chlorigsäurelösung in Anwesenheit von Chlorsäure, praktisch kein ClO_2 in einer Stunde entstand. Die geringe Geschwindigkeit läfst sich nicht daraus erklären, dafs man in der Nähe des Gleichgewichtes sich befindet, denn allmählich wurden trotzdem grofse Mengen von ClO_2 gebildet. Was Punkt (b) betrifft, so zeigt schon die Molekulargewichtsbestimmung, dafs man die Analogie mit N_2O_4 nicht sehr weit treiben darf. Die zweifellos bestehende Analogie mit Cl_2 hält hier auch nicht Stich: denn gerade das für Cl_2 so charakteristische hydrolytische Gleichgewicht:

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$$

spielt bei ClO_2 in der analogen Form:

$$2ClO_2 + H_2O = HClO_2 + HClO_3$$

nicht die gleiche Rolle.

Positive Gründe gegen seine Existenz fanden sich nicht vor, wohl aber müssen die betreffenden Reaktionen im Vergleich zu anderen vorkommenden sehr langsam verlaufen.

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 807.

3. Reaktionen zwischen $HClO_3$ und $HClO_2$.

Es wurde schon erwähnt, daſs in Lösungen von $HClO_3$ und $HClO_2$ beim Ansäuern mit H_2SO_4 ClO_2-Bildung langsam erfolgt und durch Cl′, ClO′, ClO_3′, H˙ und wahrscheinlich ClO_2′ und ferner durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird. Wie kompliziert die Zersetzung ist, ersieht man aus der ebenfalls schon genannten Tatsache, daſs der Oxydationswert JK gegenüber ständig abnimmt, so daſs eine ClO_3H-Bildung angenommen werden muſs, und daſs gleichzeitig Cl_2 und Cl′ auftreten.

Der Zweck der nachfolgenden Versuche war, die verschiedenen Reaktionsprodukte ihrer Menge nach festzustellen, um daraus auf die wahrscheinlich stattfindenden Reaktionen schlieſsen zu können.

Es wurden 10 ccm einer 0.082 mol. ClO_2′-Lösung, die die gleiche Chloratmenge enthielt und 0.024 n. bezüglich des OH′ war, mit 10 ccm H_2O bezw. $NaClO_3$, bezw. NaCl-Lösung und dann mit einer bekannten Menge (meistens 1 ccm) einer doppeltnormalen H_2SO_4-Lösung vermischt. Die Lösungen wurden hierdurch sauer und der Säureüberschuſs findet sich in der zweiten Spalte der Tabellen.

Da es notwendig war, die Gesamtmenge der entstehenden Reaktionsprodukte kennen zu lernen, wurden zur Analyse alle Gase (ClO_2 und Cl_2) aus den Lösungen durch einen ziemlich raschen Luftstrom entfernt und ohne Verlust in eine neutrale KJ-Lösung geleitet (vergl. § I). Das Verhältnis der Jodtitrationen gibt wie immer die relative Menge $^1/_2 Cl_2$ auf ClO_2 (Spalte 9 der Tabellen) und daraus folgt die ClO_2H-Menge, die unter Bildung dieser beiden Gase sich zersetzt hat (dies ist „Jodtitration", Spalte 6). Die unzersetzt gebliebene $HClO_2$-Menge wurde durch eine Jodtitration der entgasten Lösung festgestellt (Spalte 4) und aus diesen und dem ursprünglichen Oxydationswert folgt die $HClO_3$-Menge (Spalte 5). Alle Resultate sind in ccm 0.1 norm. Thiosulfatlösung ausgedrückt, deren Summe (Spalte 4, 5 und 6) den ursprünglichen Oxydationswert ergeben muſs, nämlich 32.8 ccm Thiosulfat.

(S. Tabelle 15, S. 241.)

Die quantitativen Versuche bestätigen zunächst das qualitative Ergebnis bezüglich der Entstehung von ClO_2, Cl_2, $HClO_3$ und Cl′.

Alle Reaktionen, die man zur Erklärung der Cl_2-Bildung heranziehen kann, liefern zu viel Cl_2: da es ausgeschlossen erscheint, daſs Cl_2 in einer Folgereaktion verschwindet (die Reaktion mit ClO_2

Tabelle 15.

Die Zersetzung einer $HClO_2$ – $HClO_3$-Lösung im Dunkeln.

Oxydationswert des ClO_2' = 32.8 ccm n/10 Thiosulfat.

1 Versuchs-Nr.	2 Säurekonz. am Anfang (etwa)	3 Zeit in Minut.	4 Unzers. chlorig. Säure	5 Gebild. Chlors. (ber.)	6 Jod-titration	7 Jod-titration neutr.	8 Verhältnis	9 Cl-Gehalt auf 100 ClO_2
1	0.04 n.	30	20.4	4.2	8.20	1.92	4.27	16 %
2	0.08 ʻ	60	10.9	8.1	13.75	3.10	4.43	11
3	0.08	70	20.0	4.8	7.86	1.81	4.34	13.5
4	0.08	150	14.3	6.7	11.75	2.70	4.35	13.5
								etwa 13.5
		NaClO$_3$-Konzentration, 2.4 Mol. in der Lösung.						
5	0.09	60	11.5	7.3	13.95	3.10	4.50	9
6	0.40	90	0.0	4.4	28.35	6.75	4.20	19
								etwa 14
		NaCl-Konzentration, 2.4 Mol. in der Lösung.						
7	0.09	—	—	—	10.95	2.47	4.43	11
8	0.09	60	0.1	2.1	30.60	6.82	4.49	9
9	0.18	45	0.4	2.5	29.50	6.40	4.61	6
								etwa 9

ist zu langsam), bleibt nur übrig anzunehmen, dafs neben den chlorliefernden Reaktionen noch solche verlaufen, die nur ClO_2 geben. Zur Erklärung genügt also der Vorgang:

$$4ClO_2H = 3ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + 2H_2O \tag{1}$$

nicht, da er etwa 33 % Cl_2 entstehen läfst, statt der 6—16 %, die beobachtet wurden. Es könnte schliefslich jede chlorliefernde Reaktion als Nebenreaktion stattfinden und zwar in um so geringerem Betrage, je mehr Chlor sie liefert, so dafs als einzige Forderung bestehen bleibt, dafs jedenfalls eine Hauptzersetzung ClO_2 entstehen läfst, dafs also auch die Reaktion:[1]

$$H^\cdot + ClO_3' + HClO_2 = 2ClO_2 + H_2O \tag{2}$$

von statten geht. Die Chloratbildung wird verständlich bei Annahme einer Reaktion:

$$3HClO_2 = 2HClO_3 + HCl.$$

[1] Möglicherweise spielt noch die Reaktion:

$$5ClO_2H = 4ClO_2 + HCl + 2H_2O$$

hierbei eine Rolle.

Was die beschleunigenden Einflüsse verschiedener Stoffe betrifft, so wird die Wirkung von ClO_3', ClO_2' und $H^{\cdot}$ durch Gleichung 2 einleuchtend. Nicht zu erklären auf Grund der bisher bekannten Tatsachen ist die Beschleunigung der ClO_2-Bildung durch Cl'.

Weitere Aufklärung darf man nach diesen Vorversuchen von einer Untersuchung der Zersetzung reiner ClO_2H-Lösungen erhoffen, vor allem, wenn man die Reaktionen von reinem $KClO_2$ verfolgt; auch die Untersuchung der Reaktion zwischen $HClO_3$ und Oxalsäure bezw. Schwefelsäure dürfte weiter führen.

§ V. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure.

1. Versuche Schacherls.

Bekanntlich entsteht in der Reaktion zwischen Chlorsäure und verdünnter Salzsäure ein Gemisch von Chlordioxyd und Chlor. Schacherl[1] liefs Schwefelsäure auf Kaliumchlorat und Natrium- resp. Kaliumchlorid, einwirken und fand, als er die Chlormetallmenge verminderte, dafs der Chlordioxydgehalt des Gases sich allmählich vermehrte und dem Grenzfall von 2 Vol. ClO_2 : 1 Vol. Cl_2 sich näherte.

Tabelle 16.

Salzgemisch.	Volumverhältnis $ClO_2 : Cl_2$.
1 Mol. $KClO_3$: 5 Mol. NaCl	2 : 2.04
1 Mol. $KClO_3$: 1 Mol. NaCl	2 : 1.99
2 Mol. $KClO_3$: 1 Mol. NaCl	2 : 1.42
4 Mol. $KClO_3$: 1 Mol. NaCl	2 : 1.20

Er hat den Schlufs gezogen, dafs die Grenzreaktion in sehr verdünnter Chloridlösung folgende sein würde:

$$2HClO_3 + 2HCl = 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Die entgegengesetzte Reaktion zwischen Chlor und Chlordioxyd ist oben (§ III, 7) beschrieben worden, so dafs die Möglichkeit eines Gleichgewichtes vorzuliegen schien.

2. Eigene Versuche.

Um diese Frage näher zu prüfen, habe ich zunächst zur Ergänzung die Ergebnisse Schacherls durch folgende Versuche bestätigt.

[1] Schacherl, *Lieb. Ann.* 182 (1876), 193.

Bekannte Mengen von NaCl, $NaClO_3$ und H_2SO_4-Lösungen wurden zusammengebracht und die langsam entstehenden Gase — Cl_2 und ClO_2 — mittels eines regelmäfsigen Luftstromes in eine neutrale Jodkaliumlösung eingeleitet. Aus dem Verhältnis zwischen den zwei Jodtitrationen (in saurer und in neutraler Lösung) kann man ja den Chlorgehalt des Gases annähernd berechnen, (vergl. § I). Für ein Gas, welches gleiche Verbindungsgewichte von Chlor und ClO_2 enthält, müfste das Verhältnis der beiden Jodtitrationen etwa 2.9 betragen.

Um ein Gasgemisch zu erhalten, in dem Chlor und ClO_2 im selben Verhältnis vorhanden waren, in dem sie entstehen, um also Unterschiede in der Entweichungsgeschwindigkeit zu vermeiden, wurde der Gasstrom einige Zeit gehen gelassen, eher er in die JK-Lösung eingeleitet wurde und dann immer mehrere Messungen ohne Zwischenpausen ausgeführt.

Die Resultate einiger Messungen sind in den folgenden zwei Tabellen gegeben. Die „Jodtitration" ist wie immer die gesamte Titration in saurer Lösung. Die Versuche in Tabelle 17 bei 20° bezw. (50° und 40°) wurden zu verschiedenen Zeiten angestellt.

Tabelle 17.

Chlornatrium	0.2 Mol. — Zum Schlufs 0.076 Mol.
$NaClO_3$	2.0 „
Schwefelsäure	4.0 normal
Volum	40 ccm

Temperatur in °	20	20	50	45	40	50	50	50
Zeit in Minuten	210	45	20	60	30	—	—	30
„Jodtitration" ccm n/10 Thios.	30.8	6.3	17.5	—	18.7	10.6	8.85	12.05
Verhältnis der zwei Jodtitration	2.75	2.74	2.67	2.87	2.96	2.38	2.55	2.54

Tabelle 18.

NaCl	0.1 Mol.
$NaClO_3$	3.0 „
Schwefelsäure	4.0 norm.

Temperatur in °	20	40	30
Zeit in Minuten	30	—	—
Jodtitration	3.80	54.1	12.8
Verhältnis der zwei Jodtitrationen	2.74	2.65	2.85

Es folgt hieraus, dafs die „Jodtitration" etwa 2.7—2.8 mal gröfser ist, als die Jodtitration in neutraler Lösung, d. h. es entsteht 1 Teil

ClO_2 auf etwa 1.1 und 1.2 Teile Chlor ($^1/_2 Cl_2$) (Volumverhältnisse 2 : 1.1—2 : 1.2).

Der Chlorgehalt des Gases nimmt zu mit zunehmender Temperatur (vergl. SCHACHERL l. c.).

In einem anderen Versuch wurden nicht die Menge der Entstehungsprodukte, sondern die Abnahme der Konzentration der Ausgangsstoffe (Cl'- und H˙-Ionenkonzentration), bestimmt mit folgendem Ergebnis:

Tabelle 19.

Versuchsdauer 18 Stunden
$NaClO_3$-Konzentration 2.5 Mol.

	vorher	nachher
Säurekonzentration	3.51	3.10 norm.
Chlorionkonzentration	0.497	0.280 Mol.

Das Verhältnis zwischen den Mengen von $HClO_3$ und HCl, welche reagiert haben, ist

$$1.12, \text{ woraus } \frac{ClO_2}{Cl} = 1:1.18$$

$$\text{Volumverhältnis } 2:1.18$$

welches mit obigen Resultaten gut übereinstimmt. Die Übereinstimmung dieser Versuche mit denen von SCHACHERL ist ein Beweis für die Anwendbarkeit der gebrauchten Titrationsmethoden.

3. Kinetische Betrachtungen.

Es ist in der Gleichung SCHACHERLS $1 ClO_2$ auf $^1/_2 Cl_2$ (nicht $2 ClO_2$ auf $1 Cl_2$) geschrieben worden, um den Zusammenhang mit einigen Ergebnissen kinetischer Untersuchung zu gewinnen.

Eigene Versuche[1] führten zum Resultat, daſs die Zersetzung der Chlorsäure in Cl'-Ionlösung bei Gegenwart von J' nach der Gleichung:

[1] BRAY, *Journ. Phys. Chem.* 7 (1903), 112.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um einen Druckfehler auf S. 112 zu korrigieren, wodurch die Ableitung der Werte der Konstante (k_b) unklar wird. k_b ist aus der Gleichung $R = 0.097 + 0.009$ n. (S. 107 u. Tabelle 34) abgeleitet worden; es ist $\frac{dR}{dD} = 100\, A \cdot C^2 \cdot k_b = 0.009$, woraus sich $k_b = 18 \times 10^{-8}$ ergibt. In einem anderen Versuch wurde $k_b = 15 \times 10^{-8}$ gefunden.

$$\frac{-d(ClO_3')}{dt} = {}_4k(ClO_3')(Cl')(H^{\cdot})^2 \text{ verläuft, wo}$$

$${}_4k = \text{etwa } 18.10^{-5} \text{ bei } 30^0 \text{ ist.}^1$$

erdurch ist die linke Seite einer Reaktionsgleichung der Form: $O_3' + Cl' + 2H^{\cdot}$ gegeben, was in voller Übereinstimmung mit der HACHERLschen Reaktion, in verdünnter Cl'-Ionlösung

$$ClO_3' + Cl' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

›ht, wenn man sie, wie es oben geschehen, mit halben Koeffizienten hreibt. Ob tatsächlich die rechts stehenden Stoffe die primären ›odukte der Umsetzung sind, ist fraglich; vermutlich geht zuerst e Reaktion:

$$ClO_3' + Cl' + 2H^{\cdot} = HClO_2 + HClO \text{ vor sich.}$$

Nach eigenen Versuchen ist es sehr wahrscheinlich, dafs der ›rgang

$$HClO_2 + HClO = ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

hr rasch verläuft, so dafs die Möglichkeit für die ebengenannte wischenreaktion gegeben ist. Als Stütze für sie kann man nur ıführen, dafs keine Reaktionen mit Sicherheit bekannt sind, in ›nen ClO_3H direkt zu ClO_2 reduziert, Cl' direkt zu $^1/_2Cl_2$ oxydiert ırd, wohl aber solche, in denen ClO_3H primär zu ClO_2H reduziert,[2] ıd Cl' primär zu ClO' oxydiert wird.[3]

Es mufs noch hierzu bemerkt werden, dafs in der kinetisch ıtersuchten Reaktion (bei Anwesenheit von J'-Ion und grofser Cl'-onzentration, im Gegensatz zu den verdünnten Cl'-Ionlösungen ›HACHERLS), diese möglichen Primärstoffe ClO_2H und ClOH (bezw. lO_2 und Cl_2) rasch mit Jodion reagieren, so dafs deren Umsetzung s Folgereaktionen angenommen werden dürfen.

Für molare Salzsäure und molare $KClO_3$-Lösung ergab sich e Geschwindigkeit der tetramolekularen Reaktion bei Anwesenheit ›n J' zu $\frac{-d(ClO_3')}{dt} = 18.10^{-5}$ bei 30^0.

[1] ${}_4k = 1000\,k_b = 18.10^{-5}$.
[2] Vergl. § VI.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 463.

Zur Berechnung der Geschwindigkeit der SCHACHERLschen Reaktion können die Versuche in Tabelle 17 benutzt werden; diese sind als Geschwindigkeitsversuche wenig genau, erlauben aber einen Schlufs auf die Gröfsenordnung. Unter der Annahme, dafs der Vorgang tetramolekular ist, ergibt sich für eine molare HCl- und $KClO_3$-Lösung:

$$\frac{-d(ClO_3')}{dt} = \text{etwa } 1 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 20^0 \text{ und}$$

$$10 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 50^0 \text{, woraus sich}$$

$$\text{etwa } 2 \cdot 10^{-5} \text{ für } 30^0 \text{ berechnet.}$$

Wie man sieht, sind beide Geschwindigkeiten von gleicher Gröfsenordnung.

4. Reaktion zwischen Chlorsäure und konzentrierter Salzsäure.

Der Umstand, dafs der ClO_2-Gehalt, sowohl bei steigender Temperatur, wie bei steigender Cl'-Ionkonzentration abnimmt, machte es notwendig, die Reaktion zwischen Chlorsäure und konzentrierter Salzsäure besonders zu betrachten.

Sie soll quantitativ nach dem Schema

$$HClO_3 + 5Cl_2 = 3Cl_2 + 3H_2O$$

erfolgen, wie schon oft angenommen worden ist. Da ich keine Angabe darüber fand, ob tatsächlich kein ClO_2 entsteht, habe ich folgende Versuche angestellt.

Einige Lösungen wurden in zugeschmolzenen Röhren im Dunkeln bei 60° erwärmt; nach Verdünnung wurde das entstandene Gas mittels eines Sauerstoffstromes in neutrale KJ-Lösung eingeleitet. (Vergl. § I.)

Für eine Lösung, die in bezug auf Schwefelsäure normal, in bezug auf Chlornatrium, Natriumchlorat molar war, wurde das oft genannte Verhältnis der zwei Jodtitrationen zu 0.001 gefunden; das bedeutet 1 Teil ClO_2 auf etwa 4000 Verbindungsgewichte Chlor (oder 2000 Volumina). Andere Lösungen gaben ähnliche Resultate. Die Lösungen bei 60° war farblos. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wurden sie gelb und die Analysen ergaben die Anwesenheit von ClO_2, welches bei 60° wieder verschwand.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist kürzlich von SAND[1]
›messen worden; er gelangte zur kinetischen Gleichung:

$$\frac{1}{3}\frac{d(Cl_2)}{dt} = \frac{-d(ClO_3')}{dt} = {}_5k(ClO_3')(Cl')^2(H^{\cdot})^2.$$

§ VI. Schlufserörterung.

Obwohl auf Grund von IV u. V eine definitive Antwort auf die Frage
ıch der primären Reduktion der Oxyhalogensäuren vom Typus HXO_3
›ch nicht gegeben werden kann, mögen die bisher gewonnenen Resul-
.te hier zusammengestellt werden.

Für einige Reaktionen vom Typus $HXO_3 + HY$ gilt die folgende
netische Gleichung:

$$\frac{-d(XO_3')}{dt} = {}_4k(XO_3')(Y')(H^{\cdot})^2$$

ımlich für die Reaktionen $HBrO_3 + HJ$;[2] $HBrO_3 + HBr$;[3] $HClO_3$
· HJ[4] und $HClO_3 + HCl$[4] (die letzteren beiden nebeneinander).

Die Theorie, dafs die HXO_3-Säure zu HXO_2 reduziert wird
ıd dafs HY zu der HYO-Stufe oxydiert wird, wurde von NOYES
›rgeschlagen und von den anderen Forschern angenommen. Man
ınn die folgende primäre Gleichung aufstellen:

$$XO_3' + Y' + 2H^{\cdot}$$

ler

$$HXO_3 + HY = HXO_2 + HYO.$$

Diese etwas willkürliche Annahme wird durch folgende Resultate
ıterstützt:

a) Wie in einer anderen Abhandlung[5] ausgeführt wurde, ist

---

[1] SAND, *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1904), 465.

Es sind indes eine Reihe berechtigter Zweifel an der Richtigkeit der
.NDschen Auffassung aufgestiegen (Ordnung bezüglich ClO_3' u. a.), die nur
ırch den Versuch geklärt werden können. Deshalb sollen seine Ergebnisse
ı Vergleich zu den meinen bezw. denen SCHACHERLS vorerst noch nicht erörtert
ɜrden. Siehe aber den Schlufs dieser Abhandlung.

[2] NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* **18** (1895), 118 und **19** (1896), 599; vergl.
itschr. phys. Chem. **54** (1906), 467.

[3] JUDSON u. WALKER, *Journ. Chem. Soc.* **73** (1898), 410, Trans.

[4] BRAY, *Journ. phys. Chem.* 7 (1903), 92.

[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 463.

eine primäre Oxydation von Y′ zu der HYO-Stufe in vielen anderen Reaktionen äufserst wahrscheinlich;

b) eine primäre Reduktion von Chlorsäure zu chloriger Säure ist die einfachste Erklärung für die von NOYES und WASON[1] untersuchte trimolekulare Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$, ClO_3' und $H^{\cdot}$-Ionen.

Die Verfasser hielten eine solche Reaktion für wahrscheinlich, sagten aber, da sie keinen einfachen Mechanismus gefunden hätten, „dafs die Reaktion wenigstens anscheinend eine Ausnahme von VAN'T HOFFS Grundsatz bildet“.[2] Wenn man aber annimmt, dafs in dieser Reaktion $Fe^{\cdot\cdot}$ nicht direkt zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, sondern wie in vielen anderen Reaktionen[3] zu einem „Peroxyd“ oxydiert wird, dann bekommt man folgende einfache primäre Gleichung:

$$Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' + H^{\cdot}$$

oder

$$Fe^{\cdot\cdot} + HClO_3 = FeO^{\cdot\cdot} + HClO_2$$

und die „momentan verlaufenden“ Folgereaktionen.

(a) $$Fe^{\cdot\cdot} + FeO^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O$$

(b)[4] $$4Fe^{\cdot\cdot} + HClO_2 + 3H^{\cdot} = 4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' + 2H_2O,$$

welche zusammen die Bruttogleichung:

$$6Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' + 6H^{\cdot} = 6Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' + 3H_2O$$

ergeben.

Die Folgereaktion (a) ist schon öfters angenommen worden; die Reaktion (b) erwies sich als eine momentan verlaufende. Folglich ist die primäre Gleichung eine mögliche und auch eine wahrscheinliche Erklärung der kinetischen Resultate. Die Annahme einer primären Reduktion zu ClO_2 ist nicht möglich.

c) Nach LUTHER und SCHILOW (l. c.) sind, wie öfters erwähnt, die bei der Reduktion von Bromsäure beobachteten „Koppelungs-

---

[1] NOYES u. WASON, *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 210.

[2] OSTWALD, Lehrbuch II, 2, S. 243, erörtert die Möglichkeit einer Reaktion $Fe^{\cdot\cdot} + ClO_3' + H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + HClO_3'$, hält aber die Annahme einer solchen hypothetischen Oxychlorsäure für sehr willkürlich.

[3] MANCHOT u. ZIMMERMANN, *Lieb. Ann.* **325** (1902), 105. — LUTHER und SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 777. — SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 641.

[4] Eventuell kann Gleichung (b) wieder zerlegt werden.

erscheinungen" quantitativ durch die Annahme einer primären $HBrO_2$-Bildung erklärt, während die Annahme einer BrO_2-Bildung nicht zum Ziel führt. Und bezüglich der Chlorsäure haben qualitative Versuche der ebengenannten Autoren und anderen es jedenfalls wahrscheinlich gemacht, dafs chlorige Säure als Zwischenstufe bei den entsprechenden Koppelungserscheinungen eine Rolle spielt.

Jedenfalls erscheint es vorläufig als das wahrscheinlichste bei der Reduktion von Brom- und Chlorsäure, bromige Säure, bezw. chlorige Säure als primäre Zwischenstufe in vielen Reaktionen anzunehmen.

Die Existenz des Gleichgewichtes:

$$ClO_3' + Cl' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

weist jedenfalls darauf hin, dafs die Annahme der tetramolekularen Reaktion

$$ClO_3' + Cl' + 2H^{\cdot} = ClO_2H + ClOH = ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

als reeller, primärer Reaktion bei kleiner Cl'-Ionkonzentration und bei Gegenwart von J'-Ion durchaus wahrscheinlich ist. Wie allerdings der Übergang von dieser tetramolekularen Reaktion zu der „pentamolekularen" Reaktion SANDs (bei grofser Cl'-Ionkonzentration) zu denken ist, läfst sich, wie schon in § V erwähnt wurde, vorerst nicht entscheiden. An der gleichen Stelle ist auch bemerkt worden, dafs ernstliche Zweifel an den pentamolekularen Verlauf dieser Reaktion aufgestiegen sind; denn eine Durchrechnung der SANDschen Zahlen ergab, worauf mich Prof. LUTHER aufmerksam machte, mit ziemlicher Sicherheit einen tetramolekularen Verlauf nach der sehr eigentümlichen Gleichung:

$$\frac{1}{3}\,\frac{d\,(Cl_2)}{d\,t} = -\frac{d\,(ClO_3')}{d\,t} = {}_4k\,(Cl_3')^2 \cdot (H^{\cdot})^2.$$

Zusammenfassung.

1. Die Zersetzung von ClO_2 unter verschiedenen Umständen und seine Reaktion mit OH' wurde untersucht und erörtert.

2. Es wurde gezeigt, dafs das oft angenommene hydrolytische Gleichgewicht:

$$2ClO_2 + H_2O \rightleftarrows HClO_3 + HClO_2$$

nicht die vermutete Bedeutung besitzt.

3. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, dafs die Reduktion der ClO_3H mit primärer Bildung der Chloritstufe erfolgt. Jedenfalls existiert bei kleiner Cl'-Konzentration das Gleichgewicht:

$$2H^{\cdot} + ClO_3' + Cl' \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O.$$

Diese Arbeit wurde im phys.-chem. Institut zu Leipzig unter der Leitung von Prof. R. Luther ausgeführt.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1905.

Über zwei isomere Chromchloridsulfate.

Von

R. F. Weinland und Reinhold Krebs.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von 1 Mol. des grünen Chromchloridhydrats, $CrCl_3.6H_2O$, 1 Mol. Schwefelsäure und bringt die Lösung in einen Exsikkator, so scheidet sich nach einigen Tagen ein Chloridsulfat der Zusammensetzung $CrClSO_4.8H_2O$ in feinen, büschelförmig aggregierten, grünen Nadeln aus. Ein diesem grünen Chloridsulfat isomeres, violettes, flachnadliges oder je nach den Kristallisationsbedingungen in beinahe rechtwinkligen Tafeln kristallisierendes Salz erhält man, wenn man die wässerige Lösung des graublauen, dem grünen Chromchloridhydrat isomeren Chlorids mit 1 Mol. Schwefelsäure versetzt und im Exsikkator verdunsten läfst.

Das eine dieser beiden Isomeren, nämlich das grüne, hatten bereits Schiff[1] und Recoura[2] auf andere Weise erhalten, nämlich durch Erhitzen einer Lösung des violetten oktaedrischen Chromisulfats, $Cr_2(SO_4)_3.18H_2O$, in rauchender Salzsäure. Während Schiff keine näheren Angaben über den Wassergehalt des Salzes macht, fand Recoura 6 Mol., jedoch ergab unsere Untersuchung, dafs, abgesehen von diesem abweichenden Wassergehalt, sein Salz mit dem unsrigen identisch ist.

Die beiden Isomeren unterscheiden sich in folgenden Punkten voneinander: Während in der angesäuerten Lösung des grünen Chloridsulfats bei 0° weder Silbernitrat noch Baryumchlorid sogleich eine Fällung hervorrufen, wird in der angesäuerten Lösung des violetten Salzes das Chlor durch Silbernitrat sofort gefällt, nicht dagegen die Schwefelsäure durch Baryumchlorid. Das grüne Chlorid-

[1] *Lieb. Ann.* **124** (1862), 176.

[2] *Bull. Soc. Chim.* 27 (1902), 1156.

sulfat ist demnach in wässeriger Lösung nicht in Ionen gespalten, beim violetten ist nur das Chlor ionisiert. Bei dieser Untersuchung der Fällbarkeit des Chlors und der Schwefelsäure in diesen Salzen ist der Gehalt der betreffenden Lösungen an Säure von grofsem Einflufs, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Koch[1] beim grünen Chromchloridhydrat konstatierte. Fügt man zur wässerigen, nicht angesäuerten Lösung des grünen Chloridsulfats bei 0° Silbernitrat, so wird sogleich die Hälfte des Chlors gefällt; fügt man Chlorbaryum hinzu, so wird die Schwefelsäure vollständig niedergeschlagen. Setzt man jedoch auf 1 Mol. des grünen Chloridsulfats wenigstens 10 Mol. Salpetersäure hinzu, so bleibt die Flüssigkeit auf Zusatz von Silbernitrat zunächst vollständig klar und beginnt erst nach einiger Zeit zu opaleszieren. Ebenso erzeugt Baryumnitrat keine Fällung, wenn die Lösung auf 1 Mol. des Salzes wenigstens 15 Mol. Salpetersäure enthält. Recoura gibt von seinem Salze an, dafs zwar das Chlor in wässeriger, mit Salpetersäure angesäuerter Lösung durch Silbernitrat nicht fällbar sei, dafs dagegen die Schwefelsäure durch Baryumchlorid sogleich gefällt werde. Wie wir uns an einem nach der Methode von Recoura dargestellten Salze überzeugten, ist in diesem, wie im unsrigen, in angesäuerter Lösung die Schwefelsäure durch Baryumchlorid nicht sogleich fällbar. Dieser gegenteilige Befund erklärt sich wohl dadurch, dafs Recoura die Fällungen in nicht angesäuerter Lösung ausführte. Angaben hierüber finden sich in der Abhandlung nicht.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes bezw. des Dissoziationsgrades der Verbindungen auf kryoskopischem Wege steht mit dem angegebenen Befund der Fällbarkeit des Chlors bezw. der Schwefelsäure im Einklang, dafs nämlich einerseits das grüne Chloridsulfat in wässeriger Lösung nicht ionisiert ist und dafs andererseits das violette Salz in zwei Ionen gespalten ist. Bezüglich der Molekulargewichtsbestimmung des grünen Salzes ist zu bemerken, dafs die Gefrierpunktserniedrigung in wässeriger Lösung stets etwas gröfser gefunden wurde, als sich für die nicht dissoziierte Verbindung berechnet. Es tritt also, wie auch die Beobachtungen bei den Fällungen zeigen, eine ziemlich rasche Hydratation der Verbindung ein. Indessen ist die Depression nie so grofs, als einer in zwei Ionen gespaltenen Verbindung entspricht.

Wie wir weiter unten mitteilen werden, verliert das grüne Salz

[1] Weinland und Koch, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 298.



im Vakuum über Schwefelsäure im äufsersten Falle soviel Wasser, dafs eine Verbindung mit 5 Mol. Wasser zurückbleibt. Diese Verbindung zeigt in wässeriger Lösung eine Depression, welche der für die nicht dissoziierte Verbindung berechneten erheblich näher kommt, als die bei dem Salz mit 8 Mol. Wasser beobachtete. Diesen Wert findet man aber nur bei möglichst rasch ausgeführter Bestimmung. Die Hydratation dieser Verbindung ist somit eine langsamere, als diejenige des Chloridsulfats mit 8 Mol. Wasser; sie schreitet aber mit der Zeit fort, und nach einer Stunde findet man dieselbe Depression wie beim ursprünglichen Chloridsulfat mit 8 Mol. Wasser. Beim violetten Salz stimmt die gefundene Depression mit der für ein in 2 Ionen gespaltenes Salz berechneten völlig überein.

Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das grüne Salz allmählich im Maximum 3 Mol. Wasser, ohne jedoch eine Änderung in bezug auf seine Farbe zu erleiden. Die Hydratation dieses Salzes in wässeriger Lösung erfolgt hingegen langsamer, wie einmal aus dem gefundenen Molekulargewicht hervorgeht (s. oben) und sodann daraus, dafs auch die nicht angesäuerte wässerige Lösung durch Silbernitrat bezw. Chlorbaryum nicht sogleich gefällt wird. Recoura erhielt durch Erhitzen seines Salzes auf 85° gleichfalls das grüne Chloridsulfat mit 5 Mol. Wasser und er konstatierte ebenso wie wir, dafs in diesem Salze die Schwefelsäure nicht mehr sogleich durch Baryumchlorid fällbar ist. Er glaubte, dafs durch den Austritt des Wassers der Schwefelsäurerest seine Funktion verändert habe. Er war nämlich, wie wir oben ausgeführt haben, irrtümlicherweise der Ansicht, dafs im ursprünglichen Salz die Schwefelsäure durch Baryumchlorid sogleich gefällt werde. Tatsächlich erleiden aber die Säurereste beim Austritt des Wassers keinen Funktionswechsel. Bei den Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege fand Recoura bei dem Salze mit 5 Mol. Wasser in Übereinstimmung mit uns (s. oben) die molekulare Depression des Wassers zu 18.8, während eine nicht dissoziierte Verbindung bekanntlich 18.5 verlangt. Bei dem Salz mit 6 Mol. Wasser fand er die molekulare Depression des Wassers zu 23.7 und er schliefst hieraus, dafs das Salz in 2 Ionen gespalten sei. Dieser Schlufs ist nach unserer Ansicht nicht berechtigt, da ein in 2 Ionen zerfallenes Salz eine Depression von 37.0 gezeigt haben müfste. Der von ihm gefundene Wert von 23.7 zeigt, was auch wir beobachtet haben, dafs das Salz in wässeriger Lösung Hydratation erleidet, aber lange nicht so weit, dafs die molekulare Depression des Wassers verdoppelt wird.

Das grüne Chromchloridsulfat ist hiernach zu vergleichen mit den nicht dissoziierten Kobaltammoniakverbindungen vom Typus des Trinitritotriamminkobalts und wäre nach WERNER zu bezeichnen als Chlorosulfatopentaquochrom:

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{SO_4}\\ 5\,\mathrm{H_2O}\end{matrix} + 3\,\mathrm{H_2O}\right].$$

Über die Stellung der drei Wassermoleküle, welche das Salz im Vakuum über Schwefelsäure verliert, läſst sich ebensowenig etwas sagen, wie über diejenige der 2 Wassermoleküle im grünen Chromchloridhydrat, welche gleichfalls über Schwefelsäure im Vakuum sich verflüchtigen. WERNER schreibt dieses Chlorid folgendermaſsen:

$$\left[\mathrm{Cr}^{\mathrm{Cl_2}}_{4\,\mathrm{H_2O}} + 2\,\mathrm{H_2O}\right]\mathrm{Cl}.$$

Auch das violette Chloridsulfat verliert im Vakuum über Schwefelsäure Wasser, aber nur 2 Mol., deren Weggang gleichfalls mit keinem Funktionswechsel der sauren Reste verbunden ist. Es ist daher als Sulfatohexaquochromchlorid zu bezeichnen:

$$\left[\mathrm{Cr}^{\mathrm{SO_4}}_{6\,\mathrm{H_2O}} + 2\,\mathrm{H_2O}\right]\mathrm{Cl}.$$

Die Salze bilden einen neuen Fall der von WERNER „Hydratisomerie" genannten Isomerie,[1] welche durch die verschiedene Bindungsart von Wassermolekülen im komplexen Radikal verursacht wird.

Die häufig bei Hydraten und Metallammoniakverbindungen beobachtete und auch bei den Chromchloridhydraten auftretende Koordinationszahl 6 kommt den Chromchloridsulfaten nur dann zu, wenn man in ihnen je ein Doppelmolekül Wasser annimmt:

$$\left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{SO_4}\\ \mathrm{H_4O_2}\\ \mathrm{H_2O}\\ \mathrm{H_2O}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix} + 3\,\mathrm{H_2O}\right] \qquad \left[\mathrm{Cr}\begin{matrix}\mathrm{SO_4}\\ \mathrm{H_4O_2}\\ \mathrm{H_2O}\\ \mathrm{H_2O}\\ \mathrm{H_2O}\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix} + 2\,\mathrm{H_2O}\right]\mathrm{Cl}.$$

grünes Salz — violettes Salz

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1579; WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1905, S. 189.

Vergleicht man die Chloridsulfate mit den Chromchloriden, aus denen sie durch Ersatz von 2 Chloratomen durch Schwefelsäure entstanden sind, so zeigt sich die interessante Tatsache, daſs durch den Eintritt des Schwefelsäurerestes die Funktion der Säurereste verändert worden ist. Im grünen Chromchloridhydrat ist von den 3 Chloratomen eines ionisiert, im grünen Chloridsulfat fungiert kein Säurerest mehr als Ion. Im graublauen Chromchloridhydrat fungieren alle drei Chloratome als Ionen, im violetten Chloridsulfat ist lediglich das Chloratom ionisiert:

$$\left[Cr^{Cl_2}_{4H_2O} + 2H_2O\right]Cl \qquad [Cr.6H_2O]Cl_3$$

grünes Chlorid — graublaues Chlorid

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$\left[\begin{matrix} Cl \\ CrSO_3 \\ 5H_2O \end{matrix} + 3H_2O\right] \qquad \left[Cr^{SO_4}_{6H_2O} + 2H_2O\right]Cl.$$

grünes Chloridsulfat — violettes Chloridsulfat

Für das grüne Chromchloridsulfat könnte noch eine der folgenden polymeren Formeln in Betracht kommen:

$$[Cr(H_2O)_6]\left[\begin{matrix}(SO_4)_2 \\ CrCl_2 \\ (H_2O)_4\end{matrix}\right]$$ = Hexaquochromi-tetraquodisulfatodichlorochromiat.[1]

$$\left[Cr^{Cl_2}_{(H_2O)_6}\right]\left[Cr^{(SO_4)_2}_{(H_2O)_6}\right]$$ = Tetraquodichlorochrnmi-hexaquodisulfatochromiat.

$$\left[Cr^{SO_4}_{(H_2O)_5}\right]\left[\begin{matrix}SO_4 \\ CrCl_2 \\ (H_2O)_5\end{matrix}\right]$$ = Pentaquosulfatochromi-pentaquosulfatodichlorochromiat

$$\left[Cr^{Cl}_{(H_2O)_5}\right]\left[\begin{matrix}(SO_4)_2 \\ CrCl \\ (H_2O)_5\end{matrix}\right]$$ = Pentaquochlorochromi-pentaquodisulfatochlorochromiat.

Mit diesen Formeln würde die Nichtionisierung des Cl und SO_4 in Übereinstimmung stehen, nicht dagegen das von uns gefundene Mol.-Gewicht. Wäre das Salz nach einer der obigen Formeln konstituiert, so müſste man auf krioskopischem Wege ein gröſseres Mol.-Gewicht finden, als der Formel $CrClSO_4.5H_2O$ entspricht, da

---

[1] Wir haben diesen Formeln das (über Schwefelsäure teilweise entwässerte) Salz mit 5 Mol. H_2O zugrunde gelegt. Nomenklatur nach WERNER, Neuere Anschauungen usw., S. 160.

es dann in wässeriger Lösung der verwendeten Konzentration nicht vollständig in zwei Ionen zerfallen wäre. Wir fanden aber stets Werte, welche kleiner waren als für $CrClSO_4.5H_2O$ berechnet ist, und deshalb kommt deshalb kommt der Verbindung wohl keine der polymeren Formeln zu.

Läfst man die wässerige Lösung des violetten Salzes über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man ein bis jetzt noch nicht beschriebenes, plattiges, violettes Chromisulfat der Formel $Cr_2(SO_4)_3.16H_2O$. Fällt man die wässerige Lösung mit Alkohol, so erhält man ein feinnadliges, violettes Sulfat mit 18 Mol. Wasser. Über diese Salze, sowie über einige, ebenfalls neue, saure Sulfate, nämlich $Cr_2(SO_4)_3.SO_4H_2.16H_2O$ (violette, vierseitige Säulen) und $Cr_2(SO_4)_3.2SO_4H_2.18H_2O$ (violette Tafeln von rhombischem Umrifs) werden wir später im Zusammenhange berichten.

Experimenteller Teil.

1. Grünes Chromchloridsulfathydrat, $CrClSO_4.8H_2O$.

Man löst 26.6 g (= $^1/_{10}$ Mol.) grünes Chromchloridhydrat, $CrCl_3.6H_2O$, in 18 g Wasser und fügt ein abgekühltes Gemisch von 10 g konzentrierter Schwefelsäure (= $^1/_{10}$ Mol.) mit 4 g Wasser hinzu. Sollte hierbei eine Abscheidung von grünem Chromchloridhydrat (sechsseitige Blättchen) stattfinden, so bringt man sie durch einige Tropfen Wasser wieder in Lösung. Man läfst die Lösung bei 10° über Schwefelsäure verdunsten. Während Salzsäure entweicht, scheidet sich das Chloridsulfat nach einigen Tagen in reichlicher Menge aus. Man kristallisiert es aus wenig Wasser (gleiche Teile) um und trocknet es auf Ton. Es bildet, wie erwähnt, blafsgrüne, feine, flache, zu Büscheln vereinigte Nädelchen.

I. 0.1008 g Substanz: 0.0238 Cr_2O_3, 0.0429 AgCl.
0.1429 g Substanz: 0.0328 Cr_2O_3, 0.1014 $BaSO_4$.
II. 0.2271 g Substanz: 0.0531 Cr_2O_3, 0.1633 $BaSO_4$.
0.2843 g Substanz: 0.0659 Cr_2O_3, 0.1226 AgCl.

$CrClSO_4.8H_2O$	Ber. Cr 15.9	Cl 10.81	SO_4 29.31
	Gef. Cr 16.01, 15.87, 16.16, 15.80	Cl 10.66, 10.53	29.59, 29.20

0.3670 g Substanz bewirkten, in 10.73 g Wasser gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.292°; ein anderer Versuch mit 0.2056 g Substanz und 8.16 g Wasser gab eine Erniedrigung von 0.222°, somit gefundenes Molekulargewicht 217 bezw. 233; berechnet für $CrClSO_4.8H_2O$ 327.7.

Die Untersuchung der Fällbarkeit des Chlors bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure, ausgeführt bei 0°, ist in folgender Tabelle zusammengestellt.[1]

Enthält die Lösung auf 1 Mol. Chloridsulfat 10 Mol. Salpetersäure, so bleibt sie auf Zusatz von Silbernitrat einige Sekunden lang klar und trübt sich dann ganz allmählich.

Tabelle 1 a.

Chlorfällungen im grünen Chromchloridsulfat durch für 1.5 Atome Chlor berechnetes Silbernitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure; Gesamtflüssigkeit 40 ccm, Temperatur 0°, Fällungen sofort auf Goochtiegeln abfiltriert.

$CrClSO_4 \cdot 8H_2O$ g	Mol. NO_3H auf 1 Mol. $CrClSO_4 \cdot 8H_2O$	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamtchlor in %
		AgCl g	Cl %	AgCl g	Cl %	
0.1422	—	0.0342	5.95	0.0282	4.8	10.75
0.1453	1	0.0095	1.61	0.0538	9.15	10.76
0.1380	3	0.0086	1.55	0.0517	9.27	10.82
0.1811	5	0.0079	1.09	0.0703	9.6	10.69
0.0954	7	—	Opaleszenz	0.0413	10.72	10.72
0.1168	10	—	Bleibt mehr. Sekund. lang klar	—	—	—

Berechnet für 1 Atom Chlor: 10.81 %.

Die folgende Tabelle zeigt das Verhalten des Chloridsulfats in wässeriger Lösung gegen Baryumnitrat bei Zusatz steigender Mengen

Tabelle 1 b.

Schwefelsäurefällungen im grünen Chromchloridsulfat durch für 1.5 Mol. Schwefelsäure berechnetes Baryumnitrat unter Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Gesamtflüssigkeit 40 ccm, Temperatur 0°, Fällungen sofort auf Goochtiegeln abfiltriert.

$CrClSO_4 \cdot 8H_2O$ g	Mol. NO_3H auf 1 Mol. $CrClSO_4 \cdot 8H_2O$	Sofort gefällt		Aus dem Filtrat abgeschieden		Gesamt-SO_4 %
		$BaSO_4$	SO_4 %	$BaSO_4$	SO_4 %	
0.1180	—	0.0849	29.63	—	—	29.63
0.1611	5	0.0509	13.02	0.0632	16.15	29.15
0.1341	10	—	schwache Trübung.	—	—	—
0.1150	15	—	Bleibt mehr. Sek. lang klar	—	—	—

Berechnet für 1 Mol. SO_4: 29.31 %.

---

[1] Die Einzelheiten des Verfahrens siehe in der Abhandlung von Weinland und Koch, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 298.

Salpetersäure. Sind in der wässerigen Lösung auf 1 Mol. Chloridsulfat 15 Mol. Salpetersäure vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit nach Zusatz des Baryumnitrats einige Sekunden lang klar und trübt sich dann ganz allmählich.

Läfst man das Salz über Schwefelsäure im Vakuum verwittern, so ist es nach 30 Tagen gewichtskonstant und enthält dann noch 5 Mol. Wasser.

0.7490 g Substanz gaben 0.2124 Cr_2O_3, 0.3838 AgCl.

$CrClSO_4.5H_2O$	Ber. Cr 19.04,	Cl 12.95
	Gef. Cr 19.41,	Cl 12.83

0.0814 g Substanz in 5.96 g Wasser gelöst, bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.105°, nach 10 Minuten von 0.115° und nach 1 Stunde von 0.130°; somit gefundenes Molekulargewicht 240.5, 219.6 und 194.2; berechnet für $CrClSO_4.5H_2O$: 273.7.

2. Violettes Chromchloridsulfathydrat, $CrClSO_4.8H_2O$.

Man löst 26.6 g (= $^1/_{10}$ Mol.) violettes Chromchloridhydrat, $CrCl_3.6H_2O$, in 28 g Wasser und fügt ein abgekühltes Gemisch von 10 g ($^1/_{10}$ Mol.) konzentrierter Schwefelsäure mit 18 g Wasser hinzu. Die nach einigen Tagen sich reichlich abscheidende Kristallmasse (Nadeln) trocknet man auf Ton an der Luft. Fügt man zu der obigen Lösung von Chromchlorid ein Gemisch von 10 g Schwefelsäure mit nur 11 g Wasser, so scheidet sich das Chloridsulfat sofort aus und zwar in beinahe rechtwinkligen Platten. Das Salz ist in gleichen Teilen Wasser leicht löslich.

0.3748 g Substanz: 0.0898 Cr_2O_3, 0.1672 AgCl.
0.3374 g Substanz: 0.0792 Cr_2O_3, 0.2477 $BaSO_4$.

$CrClSO_4.8H_2O$	Ber. Cr 15.90	Cl 10.81,	SO_4 29.31
	Gef. Cr 16.40, 16.07	Cl 11.03,	SO_4 29.90

0.3700 g Substanz in 13.73 g Wasser gelöst, bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.327°, mithin gefundenes Molekulargewicht 156.5, berechnet für $^1/_2 CrClSO_4.8H_2O$: 163.9.

In der wässerigen, auf 0° abgekühlten Lösung wird auf Zusatz von Silbernitrat sofort das gesamte Chlor ausgefällt; aber auch in stark saurer Lösung (300 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Chloridsulfat) fällt Silbernitrat das Chlor sogleich vollständig heraus. Untersucht man das violette Chloridsulfat unter denselben Bedingungen wie das grüne Chloridsulfat in bezug auf die Fällbarkeit der Schwefelsäure, so findet man, dafs in der wässerigen Lösung die

Schwefelsäure augenblicklich fast vollständig gefällt wird. Indessen läfst sich hier wiederum der grofse Einflufs der Säure auf die Fällbarkeit konstatieren, denn schon bei einem Zusatz von 20 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Chloridsulfat tritt im ersten Augenblick nur eine Trübung auf, die langsam fortschreitet, bei 40 Mol. Salpetersäure bleibt die Flüssigkeit mehrere Sekunden lang klar und trübt sich dann ganz allmählich.

Läfst man das zeriebene Salz im Vakuum über Schwefelsäure verwittern, so verliert es zwei Mol. Wasser.

0.2976 g Substanz gaben 0.0798 Cr_2O_3, 0.1442 AgCl.

$CrClSO_4.6H_2O$ Ber. Cr 17.87, Cl 12.15
Gef. Cr 18.24, Cl 11.99

Wie im ursprünglichen Salz wird auch in der auf 0° abgekühlten Lösung des entwässerten Salzes in verdünnter Salpetersäure durch Silbernitrat das Chlor sogleich vollständig gefällt, während die Schwefelsäure unter diesen Bedingungen durch Baryumchlorid erst nach einiger Zeit niedergeschlagen wird.

Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, 20. Dezember 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1905.

Beiträge zur Kenntnis des Ozons.[1]

Von

STEPHAN JAHN.

Mit 2 Figuren im Text.

II. Über die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons bei verschiedenem Druck.

Professor NERNST teilte mir über den Zerfall des Ozons folgende Vermutung mit: Wenn man annimmt, dafs sich bezüglich der Gleichung

$$O_3 = O_2 + O$$

stets Gleichgewicht einstellt, so würde das Tempo der Reaktion etwa durch die Gleichung

$$2O = O_2$$

bestimmt werden müssen. Die chemische Kinetik liefert dann für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[O]^2 = k'\frac{[O_3]^2}{[O_2]^2}$$

d. h. es müfste die bimolekulare Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons dem Quadrate der Konzentration des anwesenden Sauerstoffes umgekehrt proportional sein. Auf Veranlassung von Prof. NERNST übernahm ich es, diese Hypothese experimentell zu prüfen, wobei sich der von Prof. NERNST vorhergesehene starke Einflufs des Sauerstoffes, wie hier vorausbemerkt sei, bestätigt fand. Dabei ergab sich aber die Zerfallsgeschwindigkeit nicht der zweiten, sondern der ersten Potenz des Sauerstoffdruckes umgekehrt proportional. Daraus folgt dann sofort, dafs für das Tempo der Reaktion ein Vorgang mafsgebend sein mufs, an welchem sich nur ein Sauerstoffatom beteiligt.

[1] S. auch *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 203.

In folgendem werde ich nun nachzuweisen versuchen, dafs es sich wahrscheinlich um die Reaktion

$$O + O_3 = 2O_2$$

handelt, daran einige eigene weitere theoretische Folgerungen anschliefsen und die zum Teil umständlichen Versuche zur Prüfung jener Anschauungen mitteilen.

1. Sucht man den Gesamtvorgang $2O_3 = 3O_2$ in ungezwungener Weise unter Berücksichtigung seines von E. WARBURG[1] und K. J. CLEMENT[2] sicher erwiesenen bimolekularen Verlaufes in Einzelreaktionen aufzulösen, so sind zunächst verschiedene Auffassungen strukturchemisch möglich und führen unter gewissen Bedingungen zum einfachen Ansatz einer Reaktion zweiter Ordnung: Ozon vermag primär in Sauerstoffmoleküle und Atome nach der Gleichung:

$$2O_3 = 2O_2 + 2O \qquad (1)\ \text{I. Stufe}$$

oder vollkommen in Sauerstoffatome

$$2O_3 = 6O \qquad (2)\ \text{I. Stufe}$$

zu zerfallen. Die intermediär in Freiheit gesetzten Sauerstoffatome können sich in der Folge dann direkt vereinen,

$$2O = O_2 \qquad (3)\ \text{II. Stufe}$$

oder Sauerstoff bilden, wenn sie mit noch vorhandenen Ozonmolekülen zusammentreffen, nach dem Schema

$$O_3 + O = 2O_2. \qquad (4)\ \text{II. Stufe}$$

Die Theorie — Anwendung des Massenwirkungsgesetzes — gestattet aber eine Wahl zwischen den verschiedenen denkbaren Kombinationen dieser hypothetischen Vorgänge und zeigt uns den Weg, jene Reaktionen aufzufinden, die im Bilde den wirklich gemessenen Verlauf am besten wiedergeben.

Indem man die bekannten Prinzipien der chemischen Dynamik auf jede Teilreaktion für sich überträgt, erhält man fürs erste:

[1] *Ann. d. Phys.* **9** (1902), 1286; **13** (1904), 1080.

[2] *Ann. d. Phys.* **14** (1904), 334.

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1^2[O_3]^2 - k_1^{2\prime}[O_2][O]^2\ ^1$$

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_2[O_3]^2 - k_2'[O]^6$$

$$\frac{-d[O]}{dt} = k_3[O]^2 - k_3'[O_2]$$

$$\frac{-d[O]}{dt} = k_4[O_3][O] - k_4'[O_2]^2.$$

Dieser kinetischen Formulierung unserer obigen Gleichungen liegt also die im homogenen System erlaubte Voraussetzung zugrunde, dafs jeder Teilvorgang ideal auch bezüglich der Reaktionsordnung reversibel sei. Da nun die Konzentration der Sauerstoffatome während des Zerfalles unmerklich klein bleibt, dieselben also fortgesetzt in dem Mafse verschwinden, als sie primär entstehen, so mufs die Reaktionsgeschwindigkeit der in beiden Stufen verlaufenden Vorgänge einander gleich sein. Diese auch die Koppelung ähnlicher stufenweiser Reaktionen beherrschende Gesetzmäfsigkeit ist von C. L. JUNGIUS[2], dann E. BRUNNER[3] ausführlich besprochen worden. Demnach ist also

$$\left(\frac{-d[O_3]}{dt}\right)_{\mathrm{I}} = \left(\frac{-d[O]}{dt}\right)_{\mathrm{II}} \text{ resp.} = \left(\frac{-d[O]}{3dt}\right)_{\mathrm{II}}^{4}.$$

2. Es sei nun zunächst der Fall betrachtet, dafs sich der Übergang von Ozon in Sauerstoff nur nach Gleichung (1) und (3) vollziehe. Dann lautet die entsprechende Differentialgleichung:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1^2[O_3]^2 - k_1^{2\prime}[O_2]^2[O]^2 = k_3[O]^2 - k_3'[O_2]$$
$$= k_1^2\{[O_3]^2 - K_1^2[O_2]^2[O]^2\} = k_3\{[O]^2 - K_3[O_2]\}.$$

[1] Die Bezeichnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1^2 und $k_1'^2$ resp. weiter unten $\frac{k_1^{2\prime}}{k_1^2} = K_1^2$ ist mit Rücksicht auf die Bimolekularität des Vorganges $2O_3 \longrightarrow 2O_2 + 2O$ gewählt.

Mit K_1 ist dann, was sich für die spätere Rechnung empfiehlt, die Gleichgewichtskonstante des primär monomolekularen Vorganges $O_3 = O_2 + O$ gemeint.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **49** (1904), 368.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **52** (1904), 89.

[4] Nach Reaktion 2.

Hieraus berechnet man für das Quadrat der Sauerstoffatomkonzentration

$$[O]^2 = \frac{k_1^2 [O_3]^2 + k_3 K_3 [O_2]}{k_3 + k_1^2 K_1^2 [O_2]^2} \tag{1, 3}$$

und durch Elimination dieser Gröfse aus einer der beiden Gleichungen

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_1^2 k_3 \{[O_3]^2 - K_1^2 K_3 [O_2]^3\}}{k_3 + k_1^2 K_1^2 [O_2]^2}. \tag{1, 3a}$$

Wegen des praktisch vollständigen Reaktionsverlaufes oder, was dasselbe ist, weil das Gleichgewicht vollkommen auf Seite des Sauerstoffes liegt, ist $K_1^2 K_3$ sehr klein und man findet schliefslich

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_1^2 k_3 [O_3]^2}{k_3 + k_1^2 K_1^2 [O_2]^2}. \tag{1, 3b}$$

In diesem Ausdruck kann $[O_2]$ bei dem stets nur wenige Prozente betragenden anfänglichen Ozongehalt mit hinreichender Genauigkeit als unveränderlich angesehen werden. Ist nun k_3 sehr grofs gegen $k_1^2 K_1^2 [O_2]^2$, so wird

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1^2 [O_3]^2, \tag{1, 3c}$$

ist aber umgekehrt k_3 sehr klein gegen $k_1^2 K_1^2 [O_2]^2$, so erhält man

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_3}{K_1^2 [O_2]^2} \cdot [O_3]^2. \tag{1, 3a}$$

Je nachdem sich also **die Zerfallsgeschwindigkeit unabhängig von dem während des Prozesses herrschenden Sauerstoffdruck zeigt oder mit seiner Abnahme in zweiter Potenz ansteigt, mifst man in der Reaktionskonstante die Geschwindigkeit der primären Ozonspaltung oder den Quotienten $\frac{k_3}{K_1^2 [O_2]^2}$, in welchem K_1^2 als Quadrat des Gleichgewichtskoeffizienten der Reaktion $O_3 = O_2 + O$ definiert ist.**

In ersterem Falle besteht während der Desozonisation bezüglich der sekundären Reaktion $2O = O_2$, in letzterem bezüglich der primären $2O_3 = 2O_2 + 2O$ fortdauernd Gleichgewicht,[1] und die Ge-

[1] Folgt ohne weiteres, wenn man in (1, 3) die jeweiligen Grenzbedingungen berücksichtigt. Vergl. auch die analogen Ausführungen E. Brunners.

schwindigkeit des Bruttovorganges ist allein an den Fortschritt der vom Gleichgewichte entfernten Stufenreaktion geknüpft.

3. Zerfällt Ozon primär glatt in Sauerstoffatome, so kann ersichtlich nur ein in erster Stufe bimolekular sich abspielender Vorgang, nach Gleichung (2) $2O_3 = 6O$, der Messung unterliegen, wenn überhaupt das Gesetz einer Reaktion zweiter Ordnung auf die zeitliche Abnahme der Ozonmenge Anwendung finden soll. Wie in (1, 3c) wäre dann die Geschwindigkeit der Desozonisation vom Sauerstoffdruck unabhängig.

4. Es erübrigt noch, die Bedingungen festzustellen, die erfüllt sein müssen, wenn der Verlauf der Desozonisation in der zweiten Stufe durch die Gleichung

$$O_3 + O = 2O_2 \tag{4}$$

dargestellt werden kann. Da hier für uns allein dieser Teilvorgang von Interesse ist und aus Gründen der Einfachheit, soll der primäre Vorgang der Bildung von Sauerstoffatomen aus Ozon nach dem monomolekularen Schema[1]

$$O_3 = O_2 + O \tag{I}$$

angenommen werden; die Rechnung ergibt dann für

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_4\{[O_3]^2 - K_1K_4[O_2]^3\}}{k_4[O_3] + k_1K_1[O_2]}. \tag{I, 4}$$

Wegen der Irreversibilität des Ozonzerfalles verschwindet wieder $K_1 K_4 [O_2]^3$ neben $[O_3]^2$ und zufolge der beobachteten Bimolekularität der Bruttoreaktion $k_4 [O_3]$ neben $k_1 K_1 [O_2]$, so dafs man schliefslich erhält:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = 2 \frac{k_4}{K_1[O_2]} \cdot [O_3]^2 \tag{I, 4a}$$

Wie in Absatz 2 läfst sich beweisen, dafs dann bezüglich der primären Reaktion Gleichgewicht besteht und das Tempo der Zerfallsgeschwindigkeit blofs durch den Ablauf der sekundären Reaktion geregelt wird. Man findet somit folgendes Merkmal:

Wächst die Geschwindigkeit der Desozonisation verkehrt pro-

---

[1] Kinetisch wird Gleichung I geschrieben: $\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_1'[O_2][O] = k_1\{[O_3] - K_1[O_2][O]\}$.

Hieraus berechnet man für das Quadrat der Sauerstoffatomkonzentration

$$[O]^2 = \frac{k_1^2 [O_3]^2 + k_3 K_3 [O_2]}{k_3 + k_1^2 K_1^2 [O_2]^2} \qquad (1,3)$$

und durch Elimination dieser Gröfse aus einer der beiden Gleichungen

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_1^2 k_3 \{[O_3]^2 - K_1^2 K_3 [O_2]^3\}}{k_3 + k_1^2 K_1^2 [O_2]^2}. \qquad (1,3a)$$

Wegen des praktisch vollständigen Reaktionsverlaufes oder, was dasselbe ist, weil das Gleichgewicht vollkommen auf Seite des Sauerstoffes liegt, ist $K_1^2 K_3$ sehr klein und man findet schliefslich

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_1^2 k_3 [O_3]^2}{k_3 + k_1^2 K_1^2 [O_2]^2}. \qquad (1,3b)$$

In diesem Ausdruck kann $[O_2]$ bei dem stets nur wenige Prozente betragenden anfänglichen Ozongehalt mit hinreichender Genauigkeit als unveränderlich angesehen werden. Ist nun k_3 sehr grofs gegen $k_1^2 K_1^2 [O_2]^2$, so wird

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1^2 [O_3]^2, \qquad (1,3c)$$

ist aber umgekehrt k_3 sehr klein gegen $k_1^2 K_1^2 [O_2]^2$, so erhält man

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_3}{K_1^2 [O_2]^2} \cdot [O_3]^2. \qquad (1,3a)$$

Je nachdem sich also **die Zerfallsgeschwindigkeit unabhängig von dem während des Prozesses herrschenden Sauerstoffdruck zeigt oder mit seiner Abnahme in zweiter Potenz ansteigt, mifst man in der Reaktionskonstante die Geschwindigkeit der primären Ozonspaltung oder den Quotienten $\frac{k_3}{K_1^2 [O_2]^2}$, in welchem K_1^2 als Quadrat des Gleichgewichtskoeffizienten der Reaktion $O_3 = O_2 + O$ definiert ist.**

In ersterem Falle besteht während der Desozonisation bezüglich der sekundären Reaktion $2O = O_2$, in letzterem bezüglich der primären $2O_3 = 2O_2 + 2O$ fortdauernd Gleichgewicht,[1] und die Ge-

[1] Folgt ohne weiteres, wenn man in (1, 3) die jeweiligen Grenzbedingungen berücksichtigt. Vergl. auch die analogen Ausführungen E. Brunners.

Tempo statt, also gemäfs (1, 3a). Dann herrscht hinsichtlich der zweiten Stufe Gleichgewicht, d. h. aber die in jedem Momente vorhandene Sauerstoffatomkonzentration hat den ihr im Gleichgewicht mit dem Endprodukte, also Sauerstoff von Atmosphärendruck zukommenden minimalen Wert. Es wäre aber schwierig, sich unter diesen Umständen von der gewaltigen Oxydationskraft des Ozons, wie sie sich z. B. in seinem hohen Potential äufsert, eine anschauliche Vorstellung zu machen.[1] Andererseits ist von mehreren Autoren, wie BODLÄNDER,[2] BORNEMANN,[3] in letzter Zeit G. N. LEWIS,[4] unter Hinweis auf die unter verschiedenen Umständen beobachtete langsame Sauerstoffbildung die Meinung geäufsert worden, dafs dem Eintritt der Reaktion $2O = O_2$ ein jedenfalls nicht geringer chemischer Widerstand hinderlich sein müsse. Die Ursache dieser langsamen Sauerstoffbildung im Sinne der Gleichung

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_3}{2} \cdot [O]^2$$

kann ebensowohl in der nicht hinreichenden Gröfse der Geschwindigkeitskonstante k_3, wie in der Kleinheit der wirksamen Konzentration atomistischen Sauerstoffes gesucht werden. Vergleicht man nun die Formeln, nach welcher sich der Ozonzerfall regelt, je nachdem in der zweiten Stufe der Reaktion einer der beiden besprochenen Vorgänge

$$O_3 + O = 2O_2 \text{ und } 2O = O_2$$

der Messung zugänglich ist, also

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_4}{K_1[O_2]}[O_3]^2 \text{ und } \frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_3}{K_1^2[O_2]^2}[O_3]^2$$

[1] Auch die von LUTHER und INGLIS, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 215, publizierte Beobachtung, dafs sich das Potential einer Ozonelektrode von der gleichzeitigen Sauerstoffbeladung derselben Elektrode abhängig erweist und zwar „durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration das Oxydationspotential abnimmt oder umgekehrt", könnte man einfach deuten, wenn man für die primäre Reaktion $O_3 = O_2 + O$ Gleichgewicht voraussetzt, den Potentialabfall gegen die fingierte Sauerstoffelektrode in einen in zweiter Stufe sich beliebig abspielenden Vorgang verlegt, durch welche sich der Ausgleich der Potential bildend gedachten Sauerstoffatomkonzentration vollzieht. Vergl. auch LUTHER und SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 805.

[2] Über langsame Verbrennung, Sammlung AHRENS **3** (1899), 425.

[3] *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 39.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **52** (1905), 323.

rtional mit dem Sauerstoffdruck, so wird die Geschwindigkeits-nstante durch den Ausdruck

$$\frac{2k_4}{K_1[O_2]}$$

finiert und man mifst den durch die Reaktion $O_3 + O = 2O_2$ ver-sachten Umsatz.

5. Kurz zusammengefafst gestaltet sich also die Analyse der netik des Ozonzerfalles derart, dafs man die Konstante der Zer-lsgeschwindigkeit als Funktion des Sauerstoffdruckes zu ermitteln cht; ist eine gegenseitige Abhängigkeit nicht zu erkennen, so ſst man eine nur durch die jeweilige Ozonkonzentration quanti-iv bestimmte, demnach primäre Reaktion: wenn sich aber die mstante der ersten oder zweiten Potenz des Sauerstoffdruckes ver-hrt proportional erweist, mifst man eine entweder durch das hema $O_3 + O = 2O_2$ oder $2O = O_2$ versinnbildlichte sekundäre aktion.

6. Wie im experimentellen Teil dieser Untersuchung nach-wiesen werden wird, steigt die Geschwindigkeit der Desozonisa-n proportional in erster Potenz mit fallendem Sauerstoffdruck . Die Prüfung an der Erfahrung entscheidet also für die Wahl r zuletzt erwähnten Vorstellung nach dem Schema (I 4). Es er-eint nun für den ersten Augenblick sonderbar, die ziemlich un-wartete Reaktion $O_3 + O = 2O_2$ als wesentliche Komponente des onzerfalles gekennzeichnet zu sehen, während die direkte Wieder-reinigung der Sauerstoffatome zu molekularem Sauerstoff, die aktion $2O = O_2$, nicht mafsgebend an dem Gesamtumsatze be-ligt ist. Andererseits ist auch die primäre Ozonspaltung, der n in der Meinung, dafs die Sauerstoffatome in der zweiten Stufe r Reaktion zu ihrer Vereinigung nicht merkliche Zeiten benötigen nnten, die Funktion des eigentlich mefsbaren Vorganges in der netik der Desozonisation zuzuschreiben geneigt wäre, in dieser nsicht nicht von Bedeutung. Bei eingehenderer Überlegung über-igt man sich aber, dafs der vom Experimente schliefslich be-tigten Auffassung wenigstens auf Grund atomistischer Vorstellungen e gewisse Wahrscheinlichkeit a priori nicht abzusprechen ist. nn nehmen wir an, der die Desozonisation einleitende Prozefs, r Zerfall der Ozonmoleküle in molekularen und atomistischen uerstoff finde nach Gleichung $2O_3 = 2O_2 + 2O$ bimolekular und einem für seine ausschliefsliche Messung hinreichend langsamen

bei 16° erst in 167 Stunden auf den halben Betrag sinken[1] — die träge Verbrennung des Wasserstoffes bei Zimmertemperatur,[2] die von HARRIES[3] entdeckte vorzugsweise Ozonidbildung — statt der zu erwartenden Oxydation bei leicht oxydablen Substanzen — könnte ebensogut durch die geringe Reaktionsfähigkeit atomistischen Sauerstoffes als durch die Gröfse der Konstanten K_1 verursacht sein. Es wäre deshalb von grofser Wichtigkeit für die Chemie des Sauerstoffes, wenn es gelänge, wenigstens die Gröfsenordnung von K_1 also die Dissoziation des Ozons in Sauerstoffmoleküle und Atome festzustellen. Zur Erreichung dieses Zieles bietet unsere Untersuchung in dem Sinne einen Anhaltspunkt, als sie wahrscheinlich macht[4], dafs in dem bei Zimmertemperatur nach dem obigen Zitat recht beständigen Ozon das Dissoziationsgleichgewicht längere Zeit erhalten bleibt.

Allerdings läfst sich in der vorliegenden Literatur ein Anzeichen einer Anomalie der Dampfdichte des Ozons nicht konstatieren, auch nicht in den exakten Untersuchungen zur Stöchiometrie des Ozons, die wir LADENBURG und seinen Schülern verdanken;[5] die Dissoziation des Ozons bei Zimmertemperatur ist also jedenfalls so gering, dafs sie sich der Genauigkeit der bisher angewandten Methoden entzog, eine Tatsache, die ja auch der rechnerischen Behandlung des Ozonzerfalles zugrunde gelegt wurde (Absatz 2). Es ist daher vorläufig nicht möglich, die WARBURG-CLEMENTsche Reaktionskonstante in ihrer vollständigen Bedeutung zahlenmäfsig auszuwerten und wir müssen uns begnügen, neben einem Bild des Reaktionsmechanismus der Desozonisation die Erkenntnis gewonnen zu haben, dafs ihre Geschwindigkeit erst mit Angabe des gleichzeitigen Sauerstoffdruckes definiert ist. Zu Beginn reines Ozon wird also mit stetig abnehmender Geschwindigkeit zerfallen.

8. Immerhin lassen sich dem experimentellen Befunde, dafs nur die in der zweiten Stufe verlaufende Reaktion $O + O_3 = 2O_2$ den Gang der Ozonabnahme beeinflufst, noch einige Schlüsse über die relative Gröfse mehrerer für die Kinetik der Sauerstoffbildung im homogenen System wichtiger Konstanten entnehmen. Absatz 4

[1] Streng genommen ist nach dem Resultate dieser Arbeit ganz reines Ozon nicht darstellbar.

[2] PICKEL, *Z. anorg. Chem.* 38 (1904), 309.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 839.

[4] Die Versuche wurden bei 127° angestellt.

[5] Vergl. Jahrg. 1898—1901 der Berl. Chem. Ber.

leite 4) wurde nämlich abgeleitet, dafs die analytische Bedingung ir den Eintritt des von der Natur verwirklichten Falles gegeben t, wenn k_4 sehr klein ist gegen $k_1\ K_1$;[1] $k_1\ K_1$ ist aber k_1', das eifst in Worten: die Geschwindigkeit, mit der sich atomistischer auerstoff von bestimmter Konzentration im Sinne der Reaktion $+ O_2 = O_3$ umsetzt, ist sehr grofs gegen die Geschwindigkeit, mit elcher der Umsatz im Sinne der Reaktion $O + O_3 = 2O_2$ vor sich eht. Ebenso wie bei der Autoxydation erfolgt die Anlagerung des omplexes O_2 sehr rasch; es tritt hier ein merkwürdiger Unterschied . der Reaktionsfähigkeit atomistischen Sauerstoffes gegen moleilaren Sauerstoff und Ozon zutage. Aus diesen Verhältnissen ergibt ch aber sofort als Konsequenz eine Anschauung über die Sauerstoffitwickelung im Gasraum, sofern sie sich überhaupt aus primär atomissch gebildetem Sauerstoff vollzieht. Denn denkt man sich durch irgendnen Prozefs die Konzentration atomistischen Sauerstoffes erhöht, › mufs in jedem Momente sich in einer nach dem Schema $+ O_2 = O_3$ verlaufenden Reaktion zuerst die Gleichgewichtskonmtration am Ozon einstellen, worauf dann erst sekundär das entandene Ozon mit vergleichsweise geringer Geschwindigkeit nach er Gleichung $O_3 + O = 2O_2$ zu molekularem Sauerstoff weiter reaert. Die Sauerstoffbildung erscheint so als Beispiel eines Inıktionsvorganges:[2] der an sich nicht mefsbar schnelle Bruttovorıng $2O = O_2$ wird beschleunigt, indem durch den Verlauf der „induerenden“ Reaktion $O + O_2 = O_3$ ein Zwischenprodukt O_3 entsteht, ıs schliefslich in dem für den Gesamtvorgang mafsgebenden Tempo ıs Endprodukt erzeugt. Im Gasraum kann also, falls katalytische Wirıngen ausgeschlossen sind, die Sauerstoffbildung aus atomistischem auerstoff (status nascens) mit merklicher Geschwindigkeit erst dann ntreten, wenn die Ozonkonzentration und ihr entsprechend das otential einen vom Partialdruck des schon vorhandenen Sauerstoffes ›hängigen, jedenfalls nicht unbeträchtlichen „Überspannungswert“ ıgenommen hat. Obzwar die bisherige experimentelle Begründung ıe Gültigkeit dieser Schlüsse auf den homogenen Gasraum beıhränkt, dürfte doch der Hinweis gestattet sein, dafs eine Erwei-

[1] Demnach bleibt uns auch die relative Gröfse der Konstanten k_1 und k_4 ıbekannt.

[2] Die allgemeine Theorie und Systematik ähnlicher Induktionsvorgänge t von LUTHER und SCHILOW, OSTWALDS Jubelband, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 903), 778 gegeben worden. Vergl. auch E. BRUNNER l. c.

terung dieser Betrachtungen auf die komplizierten Verhältnisse in heterogenen Systemen zur Beurteilung gewisser auffälliger Erscheinungen, wie z. B. des angenäherten Zusammenfallens der Sauerstoffentwickelung und des Ozonpotentials bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen am glatten Platin usw. beitragen könnte.[1]

9. Unsere Kenntnis des Mechanismus der Desozonisation würde uns auch unmittelbar in Stand setzen für die Geschwindigkeitskonstante des Vorganges $2\,O = O_2 : k_3$ eine obere Grenze festzulegen. Denn aus der erhaltenen linearen Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck folgt, dafs

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_3}{K_1{}^2[O_2]^2}\cdot[O_3]^2 \text{ neben } \frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{k_4}{K_1[O_2]}[O_3]^2$$

zu vernachlässigen ist.

Daher kann k_3, ein Mafs der Vereinigungsfähigkeit freier Sauerstoffatome zu Sauerstoffmolekülen, nicht gröfser als $k_4\,K_1$, wohl aber beliebig kleiner sein. Auch hieraus erhellt, von welcher Wichtigkeit für die fundamentalen Probleme der Sauerstoffchemie eine Bestimmung der Dissoziation des Ozons wäre. Schliefslich möge hier noch aus dem experimentellen Teil eine Beobachtung Erwähnung finden, die für die Frage nach der Einwirkung von Ozon auf Stickstoff von Interesse ist. Es ergab sich nämlich, dafs die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozon in stickstoffhaltigem Sauerstoff im Durchschnitt um ca. 14 % gröfser gefunden wird, als in reinem Sauerstoff (siehe S. 279). Es ist also wahrscheinlich, dafs bei dieser Temperatur eine, wenn auch noch sehr langsame Oxydation des Stickstoffes stattfindet, möglicherweise eine Reaktion in dem Sinne $O + N_2 = NO_2$.[2]

10. Die Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons bei verschiedenen Sauerstoffdrucken erfolgte nach einem dynamischen und einem statischen Verfahren. Bei allen Versuchen befand sich das Desozonisierungsgefäfs in einem mit lebhaft siedender Chlorcalciumlösung gefüllten Wasserbade bei der konstanten Temperatur von

[1] Vergl. hierzu: Gräfenberg, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 369. — Luther und Brislee, *Zeitschr. phys. Chem.* **45** (1903), 233.

[2] Ausführlich wird auf diese Verhältnisse später eingegangen werden. Vergl. Anm. 2 S. 267.

$127^0 \pm 0.2$, die an einem mehrfach kontrollierten Thermometer abgelesen wurde. Auf diese Temperatur beziehen sich sämtliche weitere Angaben.

A. Dynamisches Verfahren.

„Ozonisierter Sauerstoff von konstantem Ozongehalt wird mit gleichmäfsiger Geschwindigkeit durch ein Gefäfs von bekanntem Inhalt geleitet und der Ozongehalt des ein- und austretenden Gases bestimmt. Der Unterschied ist gleich der Abnahme der Ozonkonzentration während der Zeit, in der sich das Gas im Gefäfse aufhält." Diese Methode hat J. K. Clement zur Ermittlung des Ozonzerfalles bei Atmosphärendruck benutzt; um sie für die Zwecke dieser Arbeit verwenden zu können, mufste sie entsprechend geändert werden.

Zunächst mögen die zur Berechnung der Versuche dienenden Formeln angeführt werden, die sich von den in der Untersuchung Clements abgeleiteten nicht wesentlich unterscheiden. Ist C_0 die Ozonkonzentration [Mole Ozon pro ccm] am Eingang des Gefäfses, in welchem sich die Desozonisation abspielt, C die Ozonkonzentration bei Austritt des Gasstromes, so gilt für die bimolekulare Reaktion bekanntlich

$$\beta = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C_1}{C_0 \, C_1},$$

worin β die Geschwindigkeitskonstante und t die Zeit in Minuten bedeutet, während welcher das Gas auf die Versuchstemperatur erhitzt war.[1]

Seien nun J die mit einem geaichten Instrumente gemessenen Amperes, welche aus konzentrierter Kalilauge reinen Sauerstoff entwickeln; dieser Sauerstoff durchfliefst, vorher getrocknet und ozonisiert den Desozonisator in konstantem Strom entweder bei Zimmertemperatur, wo der Ozonzerfall noch nicht wahrnehmbar ist, oder bei der Versuchstemperatur, um schliefslich in einem mit neutraler Jodkaliumlösung zur Aufnahme des Ozongehaltes gefüllten Gefäfse zu münden. Es werde dann, wenn der Gasstrom den Analysator z Minuten passiert hat, eine Gewichtsmenge g Gramm Ozon titrimetrisch nach Ladenburg[2] bestimmt; der im Innern des Apparates herrschende

[1] Die Volumänderung durch die Desozonisation ist hinreichend klein, um vernachlässigt werden zu können.

[2] Ladenburg und Quasig, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1184.

Druck sei in mm Quecksilber p, das Volumen des Zerfallsgefäfses in ccm V und die Temperatur T (127°), so ist die Ozonisation in Volumprozenten des Gasgemisches

$$\alpha = \frac{100\ g}{0.00746 \cdot J \cdot z - 0.5\ g}.$$

Mit α ergibt sich für die Anfangs- und Endkonzentration des Ozons im Zerfallsgefäfse aus einem bei Zimmertemperatur (α_0) beziehungsweise bei 127° (α_1) durchgeführten Versuche, wenn sich die ursprüngliche Ozonisation des Gasstromes in der Zwischenzeit nicht merklich ändert, zu

$$C = \frac{\alpha \cdot p \cdot}{8210 \cdot 760\, T} = \frac{\alpha \cdot p}{250} 10^{-7}$$

und weiterhin für die Zeit t, während welcher das Gas im Desozonisator geweilt hat

$$t = 0.1032 \frac{Vp}{J.T} \left(1 + \frac{\alpha_0 + \alpha_1}{400}\right) = 258 \cdot \frac{Vp}{J} \left(1 + \frac{\alpha_0 + \alpha_1}{400}\right) \cdot 10^{-6}.$$

Hierbei ist in dem Korrektionsglied $\frac{\alpha_1 + \alpha_0}{4}$ dem Umstande Rechnung getragen, dafs durch die Desozonisation die Geschwindigkeit des Gasstromes steigt. Somit findet man schliefslich für die Geschwindigkeitskonstante bei 127°

$$\beta_{127} = \frac{1}{t} \cdot \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0 \alpha_1} \cdot \frac{250}{p} \cdot 10^{-7}.$$

Ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons vom Sauerstoffdrucke unabhängig, so besitzt β_{127} bei beliebigem p eine konstante Gröfse, wächst sie dem Sauerstoffdrucke verkehrt proportional, so mufs

$$\beta_{127} \cdot p_{[O_2]} = \frac{1}{t} \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_1}{\alpha_0 \alpha_1} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_0 + \alpha_1}{200}\right) \cdot 250 \cdot 10^{-7}$$

ein nur mehr von der Temperatur, nicht aber von p abhängiger Ausdruck sein.

11. Zur Entscheidung dieser Frage kam die folgende Versuchsanordnung zur Anwendung, die in der Zeichnung schematisch wiedergegeben ist.

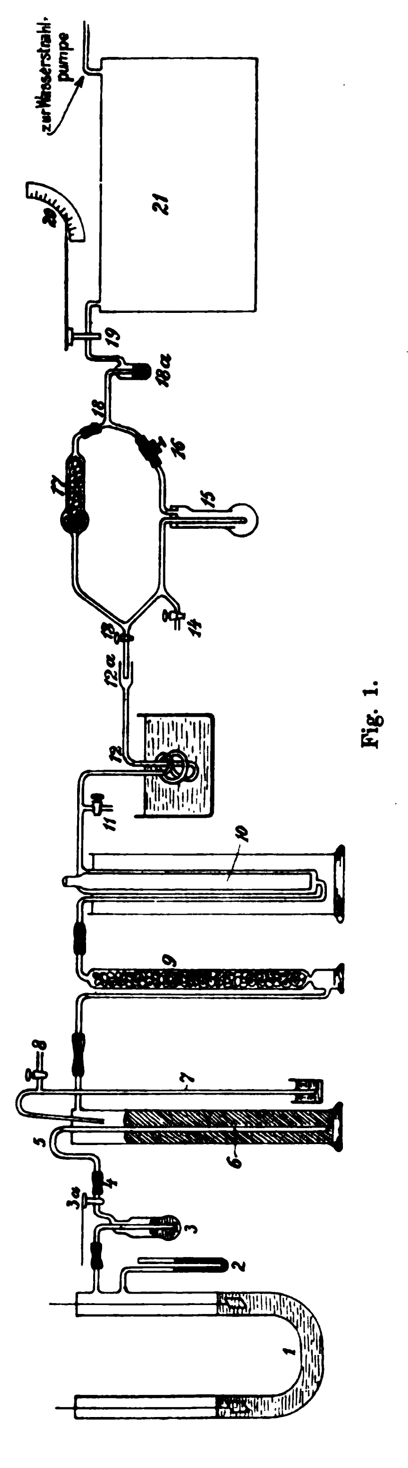


Fig. 1.

1 ist der schon von CLEMENT beschriebene Sauerstoffentwickelungsapparat, 2 ein mit gefärbtem Wasser gefülltes Manometer, dessen Zweck aus der späteren Beschreibung ersichtlich wird, 3 eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche. Zwischen 2 und 3 ist (in der Zeichnung fortgelassen) ein mit Kupferoxyd beschicktes und in gelinder Rotglut gehaltenes Glasrohr zur Entfernung des aus dem Sauerstoffentwickelungsapparat mitgeführten Wasserstoffes — nach mehreren Versuchen bis ca. 0.5 % — eingeschaltet. Der Sauerstoffgasstrom, der bisher unter Atmosphärendruck gestanden, gelangt dann durch die Kapillare 4 und das Glasrohr 5 in die Entspannungsvorrichtung 6. Durch geeignete Wahl der Kapillare 4 und durch mehr oder minder tiefe Einstellung des Glasrohres 5 in das mit reinem Quecksilber versehene Standrohr 6 vollzieht sich die Entspannung bis zu dem gewünschten Drucke p, wobei eben zur Erzielung eines konstanten Gasstromes, resp. eines gleichmäſsigen Durchperlens des Gases durch die Quecksilbermasse die Einfügung der Kapillare 4 wesentlich ist. Der nunmehr herrschende Druck p wird gleichzeitig durch Ablesung des in den Entspannungsraum mündenden Manometers 7 mit Berücksichtigung des äuſseren Luftdruckes gefunden. Weiterhin tritt der Gasstrom in eine 60 cm lange, mit Schwefelsäure gefüllte VON

Babosche Perlenröhre 9 und sodann Schwefelsäure trocken in den Ozonisator 10, eine dünnwandige, in Eiswasser stehende Siemensröhre üblicher Konstruktion, an welche der Desozonisator 12 direkt angeblasen ist.

Dieses Zerfallsgefäfs erhielt die Gestalt eines Schlangenrohres, wodurch tote Räume beim Durchstreichen des Gases vermieden werden, seine Zu- und Ableitungen sind von engem Kaliber (0.15 cm), so dafs das der Versuchstemperatur ausgesetzte Volumen V genügend fixiert ist, sie sind aufserdem durch Asbestplatten vor stärkerer Erwärmung geschützt. Die Enden 13a des Ableitungsrohres und des nun folgenden Dreiweghahnes 14 sind enge übereinandergeschoben und mit Paraffin gedichtet, das, praktisch durch kaltes Ozon nicht angreifbar, ermöglicht den Apparat auseinander zu nehmen und zu reinigen. Je nach der Stellung des Dreiweghahnes 14 passiert nun der ozonisierte Sauerstoff das Natronkalkrohr 17 oder das Analysatorgefäfs 15 und wird, dann vollständig von Ozon befreit, durch die in der Zeichnung punktiert angedeuteten Schlauchverbindungen in das T-Stück 18 gesaugt, das kapillar in dem Blasenzähler 18a mündet. Von diesem führt ein besonders gut eingeschliffener Glashahn 19 mit Feineinstellung an Skala 20 in den grofsen Windkessel 21, in welchem dauernd durch die Wirkung einer Wasserstrahlpumpe der Gasdruck von ca. 16—20 mm herrscht.

Bei Ausführung von Versuchen unter Atmosphärendruck war 3 direkt mit 9 verbunden, die Saugvorrichtung fiel fort, dagegen war an das Ende von 17 ein zweites mit Wasser gefülltes Gefäfs geschaltet, so dafs sich der Gesamtdruck bei Umlegung des Hahnes 13 nicht änderte. Durch die ganze Apparatur wurde dauernd ein Sauerstoffgasstrom geleitet, da es sich im Verlaufe der Untersuchung herausgestellt hatte, dafs Gegenwart von Luft respektive Stickstoff die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons beschleunigt (Bildung von Stickoxyden im Ozonisator).[1] Sonst wurde wie bei J. K. Clement beschrieben ist verfahren.

Die Experimente unter vermindertem Drucke erfordern eine gewisse Übung in der Handhabung der Versuchsanordnung. Zunächst wird der Glashahn 3a geschlossen, evakuiert und durch vorsichtiges Öffnen desselben Hahnes die Luft in dem Apparate durch

[1] Über diese Erscheinung soll im Zusammenhang mit anderen Oxydationsprozessen verschiedener Gase durch Ozon näher berichtet werden. Vergl. auch Brode, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 753.

reinen Sauerstoff aus 1 ersetzt. Ist diese mehrmals zu wiederholende Vorarbeit erledigt, so wird, während der Dreiweghahn den Gasstrom über das Natronkalkrohr in den Windkessel leitet, durch sorgfältige Regulierung des Haupthahnes an der Skala 20 der Gasstrom auf eine gewisse am Amperemeter abgelesene Stromstärke J eingestellt. Hierbei kontrolliert man durch fortgesetzte Beobachtung an dem Manometer 2, mittelst dessen kleine Niveaudifferenzen in der Elektrolytflüssigkeit sofort zu erkennen sind, die Konstanz der Geschwindigkeit.

Ist der stationäre Zustand erreicht, so beginnt man mit der Ozonisation, deren Grad α zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 127°, meistens dann noch einmal bei Zimmertemperatur bestimmt wird. Diese Bestimmung erfolgt in der Art, dafs man etwa $^1/_2$ Stunde nach Beginn der Ozonisation beziehungsweise der Erhitzung auf 127° zu einem notierten Zeitpunkt den Dreiweghahn umlegt. Die hierbei auftretende minimale Druckschwankung kann durch Verrückung am Haupthahn 19 kompensiert werden. Nach Ablauf der Zeit 2 (Versuchsdauer) wird der Dreiweghahn wieder in seine frühere Stellung gebracht, der Quetschhahn 16 geschlossen, worauf man ohne den Versuch zu unterbrechen, das Analysatorgefäfs 15 abnehmen kann, nachdem der Hahn 14 geöffnet worden ist. Es ist hierzu noch zu bemerken, dafs das Verbindungsstück von 13 nach 15 in der Zeichnung der Übersichtlichkeit wegen vergröfsert wiedergegeben ist, in Wirklichkeit befand sich das Analysatorgefäfs unmittelbar hinter dem Dreiweghahn und das Rohr war stark verjüngt, wodurch ein Fehler in der Bemessung der Versuchsdauer vermieden wird.

Nach Beendigung eines Experimentes wurde schliefslich durch Öffnen des Hahnes 8 wieder der Druckausgleich mit der äufseren Atmosphäre hergestellt.

Die Ozonisierung erfolgte durch ein grofses, mit einem Quecksilberunterbecher betriebenes Induktorium. Es war aber, trotzdem durch Eiskühlung die Temperatur des Ozonisators gleichmäfsig auf ca. 4° fixiert wurde, nicht möglich, während der mehrere Stunden beanspruchenden Dauer eines Versuches die Ozonisation völlig konstant zu erhalten.

12. Versuche bei Atmosphärendruck.

J. K. Clement hat den Wert der Geschwindigkeitskonstante bei 127° und einem mittleren Druck von 735 mm zu $\beta_{127} = 197000$

festgestellt, während E. Warburg nach einer anderen Methode und bei einem mittleren Druck von rund 1000 mm ca. 87000 als Durchschnittswert für dieselbe Temperatur findet. Berücksichtigt man von vornherein die Abhängigkeit der Zerfallskonstante vom Drucke, so ergibt sich für die Warburgsche Zahl bei 375 mm Quecksilber ungefähr 119000. Da es sich in dieser Untersuchung darum handelte, eine funktionelle Beziehung zwischen Sauerstoffdruck und Desozonisationstempo zu konstatieren, war es zunächst wichtig, den Wert der Zerfallskonstante bei konstantem Drucke von ungefähr einer Atmosphäre endgültig festzulegen.

In der nun folgenden Tabelle I sind die Resultate aller Versuche gegeben, die in der oben beschriebenen Anordnung ausgeführt wurden. Es sei aber erwähnt, dafs in Vorversuchen, bei welchen insbesondere nicht genügend die Notwendigkeit reinen Sauerstoffes beobachtet wurde, schwankende, vielfach zu grofse Werte gefunden wurden. Anwesenheit von Stickstoff verriet sich dann meist durch das Auftreten der bekannten Nachbläuung bei der Titration; doch wird auf diese Verhältnisse, die noch weiterer Erforschung bedürfen, in anderem Zusammenhange später zurückgekommen werden.[1]

(S. Tabelle 1, S. 277.)

Wie aus Kolumne 10 ersichtlich, sind die Werte der Zerfallsgeschwindigkeit bei verschiedenen Erhitzungszeiten gut konstant. Wenn man von Versuch 21 absieht, der völlig aus der Reihe der anderen Beobachtungen heraustritt, bei der Titration Nachbläuung zeigte und hier nur der Vollständigkeit wegen angeführt ist, betragen die Abweichungen von dem Mittelwert nur 8—11 %; diese Differenzen lassen sich aber durch die Versuchsfehler erklären, vor allem durch die Änderung der Ozonisation während der Dauer des Versuches, die in Kolumne 9 in Prozenten wiedergegeben ist. Der Berechnung wurden deswegen die Mittelwerte aus einer zu Anfang und zu Ende des Versuches bei Zimmertemperatur ausgeführten Ozonbestimmung zugrunde gelegt. Ferner mufste wegen des nicht unbeträchtlichen inneren Widerstandes des Sauerstoffentwicklungsapparates dieser an die Institutsbatterie (70 Volt) geschaltet werden, die Stromstärke, mithin die Durchleitungsgeschwindigkeit, war demnach nicht völlig konstant, und ebenso schwankte, wie zu Beginn des ex-

[1] Vergl. die Anmerkung auf Seite 274.

Tabelle 1.

Versuche bei Atmosphärendruck*, Volumen des Zerfallsgefäßes 37.97 ccm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr des Versuches	Versuchsdauer z	Gramm Ozon titriert g	% Ozonisation α	Erhitzungszeit t	Druck p	Stromstärke J	Temperatur	% Differenz d. Ozonisation	$\beta_{127} \cdot 10^{-5}$	B_{127}
16	15	0.00690 0.00263	6.00 2.24	7.10	743	1.06	Zimmer-T. 127	−10	1.33	0.0377
17	15	0.00740 0.00292	6.44 2.50	7.20	773	1.06	Z.-T. 127	+12	1.10	0.0325
18	17	0.00736 0.00300	5.64 2.26	7.15	769	1.06	Z.-T. 127	−11	1.21	0.0356
19	10	0.00740 0.00308	6.84 2.79	5.13	766	1.50	Z.-T. 127	−12	1.34	0.0393
20	10	0.00644 0 00304	6.02 2.79	5.13	758	1.48	Z.-T. 127	−11	1.24	0.0359
21	10	0.00356 0.00020	9.1 0.41	13.8	758	0.55	Z.-T. 127	+7	5.55	0.160
22	10	0.00254 0.00059	6.40 1.45	13.6	755	0.55	Z.-T. 127	−5	1.24	0.0376
					Mittelwert 761				Mittelwert 1.24	0.0364

* Bei Angabe des Druckes ist der geringe (10 mm) hydrostatische Überdruck im Apparate berücksichtigt.

perimentellen Teiles bemerkt wurde, die Erhitzungstemperatur um 0.1° bis 0.2° und nach WARBURG demnach die Zerfallskonstante um ca. 3—5%. Immerhin ist die erzielte Genauigkeit noch dazu in Anbetracht der überaus labilen Natur des Ozons und für den Zweck dieser Untersuchung völlig ausreichend.

Mit der WARBURGschen Zahl stimmt die Zerfallskonstante gut überein, WARBURG finndet (mit einer kleinen Extrapolation auf 127° und Atmosphärendruck umgerechnet) $1.19 \cdot 10^5$, nach obiger Tabelle $1.24 \cdot 10^5$. Dagegen erscheint die CLEMENTsche Zahl, $\beta_{127} = 1.97 \cdot 10^5$ zu groſs, eine im übrigen für die wertvolle Arbeit dieses Forschers durchaus belanglose Abweichung.

Weiterhin konnte im Anschluſs an diese Zerfallsversuche unter Atmosphärendruck noch eine andere Angabe WARBURGs über die

Desozonisation in feuchtem Sauerstoffgas bestätigt werden. Man leitete nämlich den Gasstrom durch ein mit Wasser an Stelle von Schwefelsäure gefülltes von BABOsches Perlenrohr (9 in Figur 1), in welchem bei Zimmertemperatur (20°) der Dampfdruck des Wassers $e = 17.4$ mm beträgt und bestimmte die Zerfallsgeschwindigkeit wie oben. Zur Berechnung der Versuche sind nur die Formeln für die Ozonisation α (Volumprozente) und für die Erhitzungszeit t zu ändern und zwar ist

$$\alpha = \frac{100\,g}{0.00746 \cdot J \cdot x \cdot \frac{p}{p-e} - 0.5\,g}$$

$$t^1 = \frac{258\,V \cdot (p-e)}{J}\left(1 + \frac{\alpha_0 + \alpha_1}{400}\right) \cdot 10^{-6}$$

Tabelle 2.

Versuche mit feuchtem Ozon unter Atmosphärendruck* bei 127°.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr. des Versuches	Versuchsdauer x	Gramm Ozon titriert g	% Ozonisation α	Erhitzungszeit t	Äußerer Druck p	Stromstärke J	Temperatur	% Differenz der Ozonisation	$\beta_{127} \cdot 10^{-5}$
23	10	0.00620 0.00160	7.75 1.94	6.71	745	1.09	Zimmer-T. 127	−12	1.93
24	10	0.00485 0.00284	4.37 2.51	4.90	751	1.49	Z.-T. 127	−1	1.15
25	10	0.0024 0.0005	5.92 1.20	13.3	753	0.55	Z.-T. 127	+20	1.65
26	10	0.00191 0.00060	4.67 1.45	13.3	752	0.55	Z.-T. 127	−12	1.19

Mittelwert 750 Mittelwert 1.48

korrigiert auf einen Sauerstoffdruck von 761 mm 1.42

* Für den hydrostatischen Druck ist eine Korrektion angebracht, das Volumen des Zerfallsgefäfses ist 37.97 ccm.

Nach WARBURG ist bei 100° und einem Wasserdampfdruck von $e_{20^0} = 0.154$ mm Hg die Zerfallsgeschwindigkeit feuchten Ozons um

[1] Exakter sind in der Formel für α_0 und α_1 die für die erste Tabelle benutzten α-Werte einzusetzen, doch ist der durch diese Vernachlässigung verursachte Fehler vollkommen belanglos.

20 % im Mittel gröfser als die trockenen Ozons. Bei höheren Temperaturen tritt, wie zu erwarten, die katalytische Wirkung der Feuchtigkeit noch weiter zurück. In der Tat ist bei 127° und einem Wasserdampfdruck von 17.4 mm nur eine Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit um 14.5 % zu konstatieren. Als Fehlerquelle kommt daher nicht vollständige Trocknung bei dieser Temperatur erst in zweiter Linie in Betracht.

13. In der nun folgenden Tabelle sind die Daten und Resultate der Versuche unter vermindertem Drucke eingetragen. Zur Berechnung der Versuche werden wieder die zuerst gegebenen Formeln verwendet.

Tabelle 3.

Versuche bei vermindertem Drucke.
Volumen des Zerfallsgefäfses 29.9 ccm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr. des Versuches	Versuchsdauer z	Gramm Ozon titriert g	% Ozonisation a	Erhitzungszeit t	Druck p	Stromstärke J	Temperatur	% Differenz der Ozonisation	$\beta_{127} \cdot 10^{-5}$	B_{127}
32	10	0.00289 0.00221	3.70 2.73	2.12	298	1.10	Zimmer-T. 127	8.1	3.80	0.0438
33	10	0.00432 0.00310	5.40 3.84	2.14	298	1.10	Z.-T. 127	7.6	2.95	0.0338
34	10	0.00378 0.00272	4.73 3.37	2.13	298	1.10	Z.-T. 127	8.8	3.36	0.0384
35	10	0.00244 0.00141	5.80 3.30	4.12	302	0.58	Z.-T. 127	19	2.62	0.0302
36	10	0.00221 0.00133	5.36 3.12	4.11	302	0.58	Z.-T. 127	20	2.70	0.0313
37	10	0.00432 0.00296	5.41 3.68	2.16	301	1.10	Z.-T. 127	10	3.34	0.0384
				Mittelwert $p = 300$				Mittelwert	3.22	0.0370

Zur Beurteilung der Zahlen dieser Tabelle mufs bemerkt werden, dafs mit der zu Gebote stehenden einfachen Versuchsanordnung eine völlig konstante Durchleitungsgeschwindigkeit nicht zu erzielen war, besonders nicht bei langsamer Strömung in den Versuchen Nr. 35 und 36 (0.58 Amp. im Sauerstoffentwickelungsapparat). Die durch diesen Umstand verursachte Unsicherheit wird durch

Kolumne 9 erläutert, in welcher die $^0/_0$ Unterschiede zweier bei Zimmertemperatur hintereinander ausgeführten Versuche eingetragen sind; die Resultate von Versuch 35 und 36 sind daher zur Berechnung des Mittelwertes nur mit halbem Gewichte zugezogen. Trotz der grofsen Versuchsfehler tritt aber die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdrucke klar zutage, wenn man die Mittelwerte der Tabelle 1 und 3 vergleicht. Es ergab sich nämlich bei einem mittleren Druck (Tabelle 1) $p = 761$ die Reaktionskonstante zu 1.24, bei einem mittleren Druck $p = 300$ (Tab. 3) dieselbe Konstante zu 3.22. Als genaueres Kriterium dienen die in Kolumne 11 beider Tabellen unter der Rubrik B_{127} befindlichen Zahlen: Am Schlusse des Absatzes 10 wurde nämlich abgeleitet, dafs der Ausdruck $\frac{1}{t}\frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0\,\alpha_1}\left(1 - \frac{\alpha_0 + \alpha_1}{200}\right)$, worin α die $^0/_0$-Ozonisation, t die Erhitzungszeit bedeutet, eine für alle Drucke konstante Gröfse besitzt, wenn die Desozonisationsgeschwindigkeit verkehrt proportional dem Sauerstoffdruck ansteigt. In der Tat sind die Mittelwerte dieses mit B_{127} bezeichneten Ausdruckes in beiden Tabellen innerhalb der Grenze des wahrscheinlichen Fehlers des Mittelwertes konstant, denn man findet

Tabelle 1. $p = 761$ $B_{127} = 0.0364$
Tabelle 3. $p = 300$ $B_{127} = 0.0370$

während der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes der ersten Tabelle $\pm\, 0.00063$ beträgt.

14. Dasselbe Resultat wurde auch nach einer zweiten im Prinzipe gleichen Methode gewonnen, bei welcher aber die Erniedrigung des Sauerstoffpartialdruckes durch Beimischung eines indifferenten Gases erreicht wurde. Da es sich nämlich herausstellte, dafs Stickstoff bei 127° von Ozon, wenn überhaupt, so in einem für das Ziel dieser Arbeit hinreichend langsamen Tempo angegriffen wurde, konnte atmosphärische Luft als Verdünnungsmittel Verwendung finden. Es war hierzu nur nötig, die Luft mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit dem Sauerstoff beizumengen; zu diesem Zwecke diente Hahn 11 der Figur 1, der durch Schläuche mit einem Schwefelsäureperlenrohr und einem Windkessel verbunden war, aus welchem die Luft durch langsames Eintropfen von Wasser aus einer Mariotteschen Flasche bei unveränderlicher Druckdifferenz geprefst wurde. Die sonstige Anordnung war dieselbe, wie bei den Versuchen unter Atmosphärendruck, nur wurde

der Gesamtgasstrom schliefslich bei 18 der Figur 1, in einem Eudiometerrohr aufgefangen und die Zeit z gemessen, in welcher das Gasgemisch 50 ccm Wasser verdrängte. Da bei der Ausführung der Versuche der Gasstrom bald den Zweig 13, 15, 18 bald 13, 17, 18 durchfliefst (Fig. 1), wurde zwischen 17 und 18 noch ein geeignetes Hilfsgefäfs geschaltet, um die hydrostatischen Drucke in beiden Teilen der Strombahn abgleichen zu können. Es sei schliefslich noch bemerkt, dafs, wie die Versuchsresultate zeigen, die Mischung der zugeführten Luft mit dem ozonbeladenen Sauerstoff im Zuleitungsrohr und beim Eintritt in das weite Schlangenrohr des Desozonisators praktisch vollendet ist [die Zerfallsgeschwindigkeit ist von der Durchleitungsgeschwindigkeit unabhängig: Versuch 29 und 31 a].

Nunmehr sind die zur Berechnung der Zerfallsgeschwindigkeit nach dieser Methode erforderlichen Formeln zu entwickeln:

Es sei z die Zeit in Minuten, in welcher das feuchte Gasgemisch bei Zimmertemperatur ($20^0 = 293^0$ A. T.) 50 ccm Wasser aus dem Eudiometer verdrängt; da sich hierbei die Ausströmungsöffnung für das Gas in der Nähe der Oberfläche einer mit Wasser gefüllten breiten Wanne unmittelbar unter der Mündung des Eudiometers befindet, bleibt während des Vorganges der Druck gleich dem äufseren Atmosphärendruck p. Ist nun wieder α die volumprozentische Ozonisation, e die Spannkraft des Wasserdampfes bei 20^0 und nimmt man schätzungsweise an, dafs im Innern des Apparates ein hydrostatischer Überdruck von 12 mm herrsche, so ist zunächst die Zeit t, innerhalb welcher das Gas im Zerfallsraume von dem Volumen V bei einer Temperatur von 127^0 (= 400 A. T.) weilt,

$$t = V \cdot z \cdot \frac{293}{400 \cdot 50}\left(1 + \frac{e + 12}{p} - \alpha\right)$$

wofür mit hinreichender Genauigkeit geschrieben werden kann:

$$\underline{t = V \cdot z \cdot 0.0146\,(1.04 - \alpha'),}$$ [1]

indem man für $e = 20$ mm und einen mittleren Gesamtdruck von 745 mm ansetzt.

Werden nun ferner in derselben Zeit z g Gramm Ozon titriert, so ergibt sich die volumprozentische Ozonisation α zu

[1] Unter α' ist hier $\frac{\alpha_0 + \alpha_1}{200}$ verstanden.

$$\alpha = \frac{100\,g}{p'} \cdot \frac{0.0821 \cdot 1000 \cdot 760 \cdot 293 \cdot (1 - \alpha)}{48 \cdot 50 \cdot \left(1 - \frac{e + 12}{p}\right)}$$

oder

$$\alpha = 796\,\frac{g}{p'}\left(1 - \frac{\alpha}{100}\right) \cdot 10^3,$$

wenn p' den um den hydrostatischen Druck (12 mm) korrigierten Barometerstand in mm bedeutet.

Schliefslich ist noch die Gröfse des Sauerstoffpartialdruckes π zu ermitteln; diese bestimmt sich zu

$$\pi = 0.21\,p' + 45.1 \cdot J \cdot z.$$

Zu diesem Ausdruck gelangt man in folgender Weise: 50 ccm Gas, die in der Zeit z in das Eudiometer treten, nehmen bei gleicher Temperatur ohne Ozonbeladung das Volumen

$$V = 50\left(1 - \frac{e + 12}{p}\right) \text{ ccm}$$

im Innern des Zerfallsgefäfses ein. Das Volum des gleichzeitig im Sauerstoffentwickelungsapparat in Freiheit gesetzten Sauerstoffs v' ist in ccm

$$v' = \frac{8 \cdot 60}{96540 \cdot 32} \cdot \frac{J \cdot z}{p'} \cdot 0.0821 \cdot 1000 \cdot 760 \cdot (1 - \gamma) \cdot 293,$$

wenn J die am Amperemeter abgelesene Stromstärke in Amperes, γ die ursprüngliche Ozonisation des reinen Sauerstoffes vorstellt, die man ohne merklichen Fehler im Durchschnitt für die warmen und kalten Versuche zu 0.04 annehmen darf. Aus v und v' findet man aber den Partialdruck π in mm

$$\pi = \frac{(v - v')\,0.21 + v'}{v} \cdot p' = \left[0.21 + 0.79\frac{v'}{v}\right] p' \cdot$$

Ferner ist wie früher die Zerfallskonstante

$$\beta_{127} = \frac{1}{t} \cdot \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0\,\alpha_1} \cdot \frac{250}{p'} \cdot 10^7$$

und schliefslich die vom Sauerstoffdrucke unabhängige Gröfse B_{127}

$$B_{127} = \frac{1}{t} \cdot \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0 \alpha_1} \cdot \frac{\pi}{p'} .$$

Die Tabelle 4 auf nächster Seite gibt die Daten und Resultate von 8 Versuchen:

Als wesentliches Resultat der Tabelle IV ist die auch hier, bei Verdünnung mit Luft, sich äufsernde Abhängigkeit der Zerfallskonstante vom Partialdruck des Sauerstoffs π anzusehen. Dieser ist in Reihe 11 aus den Versuchsdaten berechnet, in Reihe 12 findet man die Zerfallskonstanten, die mit Abnahme von π linear wachsen und in Reihe 13 die Gröfse B_{127}, die innerhalb der Versuchsfehler tatsächlich nahezu konstant bleibt: die maximale Abweichung vom Mittelwerte 0.0422 beträgt 12 %, während der Koeffizient der Zerfallsgeschwindigkeit mit der Änderung des Sauerstoffpartialdruckes um mehr als 50 % variiert, wobei allerdings Versuch 39, bei dem offenbar ein grober Versuchsfehler unterlaufen ist, nicht mit berücksichtigt wurde. In Kolumne 14 sind schliefslich wieder die Prozentdifferenzen zweier hintereinander bei Zimmertemperatur durchgeführten Ozonbestimmungen verzeichnet, die ein gewisses Mafs für die Zuverlässigkeit der Methode bieten. Ein Vergleich des am Anfang und Ende eines Versuches unter sonst gleichen Umständen titrierten Ozongehaltes gibt Unterschiede von derselben Gröfsenordnung, die bei dieser Versuchsanordnung, wo Schwankungen der ursprünglichen Ozonisation des reinen Sauerstoffs von geringerem Einflufs auf den Prozentgehalt des Gasstromes sind, hauptsächlich der nicht ganz konstanten Beimischungsgeschwindigkeit des Luftstromes zur Schuld fallen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen ist aber B_{127} befriedigend konstant und es ist daher um so auffälliger, dafs der Mittelwert von B_{127} bei den Luftverdünnungsversuchen 0.0422 um mehr als 14 % gröfser ist, als der Mittelwert von B_{127} 0.0370 der in reinem Sauerstoff unter vermindertem Drucke gewonnen wurde und dafs diese Beschleunigung unabhängig ist von der Zeitdauer der Erhitzung des Gasgemenges. Eine Erklärung dieser Erscheinung mufs der in Angriff genommenen Untersuchung vorbehalten bleiben, es ist aber, wie schon im theoretischen Teil betont wurde, wahrscheinlich, dafs ein kleiner Teil des Ozons zur Bildung von N_2O verbraucht wird. Hier genügt es, festzustellen, dafs es sich jedenfalls nur um eine Störung sekundärer Natur handelt und dafs das Hauptresultat, der Zusammenhang zwischen Zerfallsgeschwindig-

Tabelle 4.

Versuche über den Ozonzerfall in mit Luft verdünntem Sauerstoff.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Nr. des Versuches	Versuchsdauer in Minuten	Volumen des Zerfallsgefäfses in ccm	Korrigierter Barometerstand p'	Zeit in welch. 50 ccm aufgefangen wurden z	Temperatur	Stromstärke in Amp. J	g Ozon in 2 Minuten titriert g	Ozonisation α	Zerfallszeit t	Sauerstoff Partialdruck π	Zerfallskonstante $\beta_{127}\cdot 10^{-5}$	B_{127}	% Differenz zweier bei Zimmertemp. durchgeführt. Ozon-Best.
27	10	37.97	757	4.45	Zimmer-T. 127	1.06	0.00241 0.00158	2.47 1.59	2.52	372	2.93	0.0435	13 %
28	10	29.9	752	5.00	Z.-T. 127	1.00	0.00330 0.00196	3.36 2.18	2.15	383	2.66	0.0407	7
29	10	29.9	750	10.8	Z.-T. 127	0.57	0.00231 0.00125	2.39 1.30	4.81	434	2.43	0.0421	3
30	10	29.9	750	10	Z.-T. 127	1.10	0.00447 0.00224	4.51 2.38	4.4	653	1.57	0.0411	3
31 a	10	29.9	746	5.65	Z.-T. 127	1.10	0.00227 0.00155	2.36 1.62	2.52	437	2.58	0.0450	7.5
31 b	10	29.9	746	2.50	Z.-T. 127	1.10	0.00109 0.00093	1.14 0.98	1.12	212	4.36	0.0370	7.5
39	10	29.9	770	8.45	Z.-T. 127	1.10	0.00419 0.00247	4.15 2.50	3.72	581	1.41	0.0200	3
40	10	29.9	770	3.95	Z.-T. 127	1.10	0.00190 0.00146	1.92 1.44	1.76	358	3.20	0.0458	4
										Mittelwert	2.82	0.0422	

ıit und Sauerstoffpartialdruck auch in dieser Tabelle deutlich .ustriert wird.

B. Statisches. Verfahren.

15. Trotzdem erschien es wünschenswert, diese Beziehung noch ıch einem anderen Verfahren zu bestätigen und insbesonders zu igen, dafs trotz der Zunahme der Geschwindigkeit des Zerfalles ır Charakter einer bimolekularen Reaktion gewahrt bleibt, wie es e Theorie erfordert; zwar läfst sich die Ordnung der Reaktion hon aus den Angaben der Tabellen II und IV ableiten, aber ırade der Verlauf des Zerfalles wird durch einen einzigen Versuch ıch einer statischen Methode klarer erkenntlich, als in einer gröfseren ıhl in ihren Absolutwerten schwankender Durchleitungsversuche. ; wurde daher schliefslich noch die Warburgsche Methode anwandt, bei welcher die Desozonisation durch die Druckabnahme einem Differentialozonometer bestimmt wird.

Die zur Berechnung des Ozonzerfalles in seinem Differentialonometer dienenden Formeln hat E. Warburg in seiner Unterchung über die spontane Desozonisation (Drudes Annalen 9, 1286 902]) aufgestellt. Des Zusammenhanges halber seien sie hier in ürze in der Fassung des Autors rekapituliert:

„Bezeichnet n_1 die Zahl der Ozonmoleküle im ccm, so ist im ılle der bimolekularen Reaktion bei 127°

$$d n_1 = -\beta_{127} n_1^2 d t. \tag{1}$$

Sei n die Zahl der Sauerstoffmoleküle in der Raumeinheit beim ›ongehalt Null

$$\frac{n_1}{n} = \varepsilon,$$

ıbei ε als Ozonisierung bezeichnet werde,[1] und somit

$$d\varepsilon = -\beta_{127} \varepsilon^2 \cdot n d t. \tag{2}$$

ıi den Experimenten wird eine mit ε proportionale Gröfse y geıssen, welche der Druckabnahme im Apparate infolge der Ozoniırung proportional ist, so dafs

$$\varepsilon = q y,$$

ı q von den Konstanten des Apparates, von der Temperatur und

[1] Zwischen der Warburgschen Ozonisierung ε und der hier früher geıuchten Ozonisation α besteht demnach die Beziehung $\alpha = \frac{2\varepsilon}{2-\varepsilon}$.

der Menge des hineingebrachten Sauerstoffs abhängt. Führt man in Gleichung (2) für $s = q y$ ein und setzt

$$\beta_{127} n \cdot q = \beta'_{127},$$

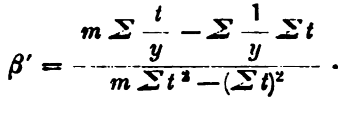
so erhält man schliefslich

$$\frac{dy}{dt} = -\beta'_{127} y^2 . \text{“} \tag{3}$$

Die Integralformel lautet dann

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{y_0} + \beta' t$$

und man findet nach der Methode der kleinsten Quadrate aus m zusammengehörigen Werten von y und t



$$\beta' = \frac{m \Sigma \frac{t}{y} - \Sigma \frac{1}{y} \Sigma t}{m \Sigma t^2 - (\Sigma t)^2} .$$

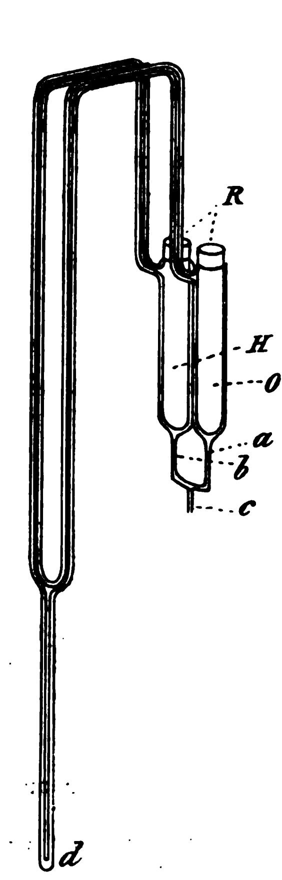
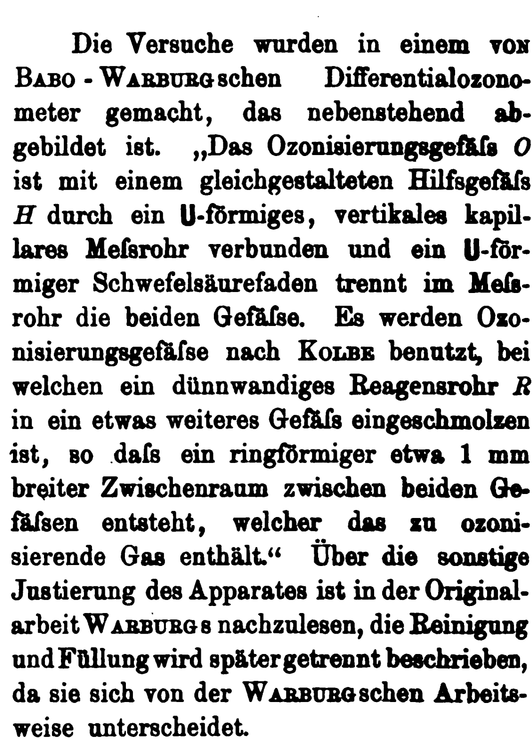


Fig. 2.



Die Versuche wurden in einem von Babo - Warburg schen Differentialozonometer gemacht, das nebenstehend abgebildet ist. „Das Ozonisierungsgefäfs O ist mit einem gleichgestalteten Hilfsgefäfs H durch ein U-förmiges, vertikales kapillares Mefsrohr verbunden und ein U-förmiger Schwefelsäurefaden trennt im Mefsrohr die beiden Gefäfse. Es werden Ozonisierungsgefäfse nach Kolbe benutzt, bei welchen ein dünnwandiges Reagensrohr R in ein etwas weiteres Gefäfs eingeschmolzen ist, so dafs ein ringförmiger etwa 1 mm breiter Zwischenraum zwischen beiden Gefäfsen entsteht, welcher das zu ozonisierende Gas enthält.“ Über die sonstige Justierung des Apparates ist in der Originalarbeit Warburg s nachzulesen, die Reinigung und Füllung wird später getrennt beschrieben, da sie sich von der Warburg schen Arbeitsweise unterscheidet.

Bei den Versuchen wurden die Gefäfse

O und H vollkommen in das Chlorcalciumwasserbad von 127° versenkt.

„Steht vor der Ozonisierung die Schwefelsäure in den beiden Schenkeln des Mefsrohres auf gleicher Höhe, ist nach der Ozonisierung die Schwefelsäure in dem O zugewandten Teile des Mefsrohres um y Doppelmillimeter gestiegen, so ist

$$\begin{cases} \varepsilon = q\,y \\ q = \frac{2}{5}\left(\frac{\gamma}{V_0} + \frac{\gamma}{V_0} + \frac{2}{p_0}\,\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \end{cases}$$

wo p_0 den mit der Temperatur veränderlichen Druck des Gases vor der Ozonisierung in cm Quecksilber, γ das Volumen der Mefskapillare in cbcm pro cm, V_0, V_0' die Volumina der Gefäfse O und H in cbcm, σ, σ_1, die spezifischen Gewichte des Quecksilbers und der Schwefelsäure vorstellen.“

16. E. Warburg hat bei seinen Versuchen über die spontane Desozonisation Schwankungen in den Werten der Zerfallskonstante beobachtet, die zum Teil von der Gröfsenordnung sind, wie sie hier durch Variation des Sauerstoffdruckes erwartet werden konnten. Es war daher unbedingt erforderlich, zunächst hinreichend übereinstimmende Zahlen für die Zerfallskonstante bei ungeändertem Sauerstoffdrucke aber verschiedenen Sauerstofffüllungen des Apparates zu erhalten, ein Ziel, das nach manchen vergeblichen Bemühungen schliefslich auf folgende Weise erreicht wurde:

Man entwickelte den zur Füllung des Apparates dienenden Sauerstoff, wie früher, in dem bei Clement (loc. cit.) angegebenen Apparat aus konzentrierter Kalilauge an Platinanoden elektrolytisch, von wo er direkt in ein ca. 1 m langes mit CuO beschicktes Verbrennungsrohr, das auf dunkler Rotglut gehalten wurde, eintrat. Am Ende dieses Rohres befand sich ein Dreiweghahn, der je nach seiner Stellung das Gas in die Luft oder in ein System von drei hintereinander geschalteten Schwefelsäureschlangenröhren strömen liefs, deren letzte einerseits mit einem Quecksilberbarometer, anderseits durch ein T-Stück mit der Wasserstrahlpumpe und einem ausgezogenen Glasrohr in Verbindung stand. Der Weg zur Wasserstrahlpumpe konnte durch einen gut eingeschliffenen Hahn abgesperrt werden; dieser Hahn, ebenso der Dreiweghahn, waren mit halbfestem Paraffin schwach gefettet. An das erwähnte ausgezogene Glasrohr wurde nun das Ozonometer bei c (Figur 2) angeschmolzen, nachdem er vorher mit konzentrierter Schwefelsäure und Bichromat gereinigt,

dann mit destilliertem Wasser gewaschen und im staubfreien warmen Luftstrom getrocknet war. Es wurden dann sämtliche Glasteile miteinander verschmolzen und der für die Versuche dienende Sauerstoff kam nur mit Glas, an zwei Stellen, den Verbindungen des Verbrennungsrohres mit dem Sauerstoffentwickelungsapparat und dem Dreiweghahn, auch mit Quecksilber, im Dreiweghahn schließlich mit Spuren Paraffin in Berührung.

Zunächst wurde nun bei *d* konzentrierte Schwefelsäure eingesaugt, bis der Faden im *U*-Rohr eine passende Höhe erreicht hatte und zugeschmolzen, dann mittels der Wasserstrahlpumpe mehrmals evakuiert und durch vorsichtiges Öffnen des Dreiweghahnes die ganze Apparatur wiederholt mit reinem Sauerstoff aus dem Entwickelungsapparat gefüllt. War dies geschehen, so wurde der im Desozonisator befindliche Sauerstoff ozonisiert, dann auf 200—300° erhitzt, wobei durch das zerfallende Ozon bei gleichzeitiger Evakuation die an den Gefäßwänden etwa noch haftenden Verunreinigungen oxydiert, resp. entfernt wurden. Zuletzt wurde dann nochmals Sauerstoff bis zu dem gewünschten am angeblasenen Barometerrohr abzulesenden Sauerstoffdrucke eingelassen und schließlich der Ozonisator, erst bei *c*, dann bei *a*, *b* (Fig. 2), abgeschmolzen; man war dann sicher, reinen schwefelsäuretrockenen Sauerstoff im Zerfallsgefäße zu haben. — Im übrigen wurden die Versuche, wie bei Warburg beschrieben, ausgeführt und zwar mit einem Apparate, dessen Konstanten die folgenden waren:

γ	V_0	V_0	$\frac{\gamma}{V_0} + \frac{\gamma}{V_0}$	$\frac{\sigma_1}{\sigma}$
0.007811 ccm	6.281 ccm	4.233 ccm	0.00309	0.135

Die übrigen zur Berechnung notwendigen Größen p_{127}, q_{127}, n sind, weil von der jeweiligen Füllung abhängig, bei den einzelnen Versuchen in den Tabellen angefügt. Zum Vergleiche mit den Ergebnissen der früheren Versuche dient wieder, außer der Zerfallskonstante β_{127}, die vom Sauerstoffdrucke unabhängige Größe $B_{127} = \frac{\beta_{127} p_{127} (1 - \varepsilon')}{250 \cdot 107}$, worin ε' die mittlere Ozonisation bedeutet.

In den folgenden Tabellen sind unter einem Buchstaben (A), die mit einer Füllung ausgeführten Versuchsreihen verzeichnet; *t* die Zeit ist in Minuten gerechnet.

Aus Versuch A_I erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate $\beta'_{127} = 0.00995$, aus Versuch A_{II} $\beta'_{127} = 0.0102$ und schließ-

Versuchsreihe A.

$p_{127} = 98.5$ cm Hg. $n = 3.94 \cdot 10^{-6}$. $q_{127} = 0.00233$.

I.			II.		
t	y	$10^6 \cdot \frac{1}{y^2} \frac{dy}{dt}$	t	y	$10^6 \cdot \frac{1}{y^2} \frac{dy}{dt}$
0			0		
1	31	8450	1	27	9100
2	24.5	11100	2	21.5	8890
3	18.75	7380	3	18	10100
4	16.5	9110	4	15.25	9950
5	14.25	9780	5	13.25	11300
6	12.5	10700	6	11.5	10400
8.3	9.5		8	9.25	
∞	0		∞		

lich aus einem dritten, ganz ähnlich verlaufenden, hier nur im Resultate wiedergegebenen Versuch[1] A_{III} $\beta'_{127} = 0.00963$. Als Mittel aus diesen 3 Werten berechnet sich für die Versuchsreihe A: $\beta'_{127} = 0.00991$ und somit

$$\beta_{127} = 1.08 \cdot 10^{-5} \text{ und } B_{127} = 0.0410$$

(ε' die durchschnittliche Ozonisation ist zu 3.5 % angenommen).

Versuchsreihe B.

$p_{127} = 73.6$ cm Hg. $n = 2.95 \cdot 10^{-6}$. $q_{127} = 0.00271$.

I.				II.			
t	y	$10^6 \cdot \frac{1}{y^2} \frac{dy}{dt}$	$\frac{1}{y} \frac{dy}{dt}$	t	y	$10^6 \cdot \frac{1}{y^2} \frac{dy}{dt}$	$\frac{1}{y} \frac{dy}{dt}$
2	22.5	10700	222	2	21	9450	232
3	18	11100	182	3	17.5	11700	187
4	15	10200	143	4	14.5	11000	148
5	13	11300	130	5	12.5	10900	128
7	10	11100	105	6	11	11600	120
8	9	11000	91	7	9.75	11700	108
10	7.5	10200	71	8	8.75	11100	86
12	6.5			11	6.75		
∞	0			∞			

Aus Versuch B_I findet man nach der Methode der kleinsten Quadrate $\beta'_{127} = 0.0112$, aus Versuch B_{II} ebenso $\beta'_{126} = 0.0113$ und aus einem dritten[1] mit gleicher Füllung vorgenommenen Versuch

[1] Es sind auch hier alle Versuche, die mit der oben beschriebenen Anordnung ausgeführt wurden, wenigstens im Resultate angegeben.

$\beta'_{127} = 0.0109$, woraus sich als Mittelwert für die Versuchsreihe B ergibt: $\beta'_{127} = 0.0111$ und somit

$$\beta_{127} = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ und } B_{127} = 0.0393 \ (\varepsilon' = 4\ {}^0/_0).$$

Während die Zerfallsgeschwindigkeit um ca. 38 $^0/_0$ gewachsen ist (gegen Versuchsreihe A), bleibt B_{127} sehr nahe konstant. In Kolumne IV ist in willkürlichen Zahlen die Konstante für eine unimolekulare Reaktion berechnet; ein Vergleich lehrt, dafs der bimolekulare Charakter bewahrt bleibt.

Versuchsreihe C.

$p_{127} = 36.2$ cm Hg. $n = 1.45 \cdot 10^{-5}$. $q_{127} = 0.00422$.

I.				II.			
t	y	$10^6 \cdot \frac{1}{y^2}\frac{dy}{dt}$	$\frac{1}{y}\frac{dy}{dt}$	t	y	$10^6 \cdot \frac{1}{y^2}\frac{dy}{dt}$	$\frac{1}{y}\frac{dy}{dt}$
1	13.5			1	14		
		16700	204			15400	196
2	11			2	11.5		
		14300	146			10700	115
3	9.5			3	10.25		
		15900	130			13500	130
4	8.25			4	9		
		16100	118			13900	117
6	6.5			5	8		
						17200	123
∞				7	6.25		

Nach der Methode der kleinsten Quadrate liefert Versuch C_I $\beta'_{127} = 0.0158$, Versuch C_{II} $\beta'_{127} = 0.0144$ und ein dritter Versuch $\beta'_{427} = 0.0160$, also Versuchsreihe C als Mittelwert: 0.0154 für β'_{127}. Es ergibt sich somit

$$\beta_{127} = 2.52 \cdot 10^{-5} \text{ und } B_{127} = 0.0350 \ (\varepsilon' = 4.0\ {}^0/_0).$$

In Versuch I ist das Gesetz der bimolekularen Reaktion deutlich erkennbar $\left(\text{Kolumne } \frac{dy}{dt}\frac{1}{y_2}\right)$, in Versuch II dagegen zeigt die Konstante einen geringen Gang in dem Sinne, als ob sich eine monomolekulare über die bimolekulare Reaktion superponiere. Es mag hier wohl eine sekundäre Störung durch die Gefäfswände in Betracht kommen, deren Einflufs auf den beobachteten Ozonzerfall bei geringeren Drucken jedenfalls wächst. Denn die absolute Menge des in der Zeiteinheit zerstörten Ozons nimmt proportional mit der Verdünnung bei gleicher Ozonisierung ab, während die etwa durch Diffusion an die Gefäfswände zerfallende Ozonmenge wegen der Zunahme der Diffusion bei vermindertem Drucke vom Drucke[1] unabhängig ist.

[1] O. E. Meyer, Kin. Theorie der Gase, S. 251 (1899).

Versuchsreihe D.

$p_{127} = 48.4$ cm Hg. $n = 1.94 \cdot 10^{-5}$. $q_{127} = 0.00347$.

I.			II.			
y	$10^6 \cdot \frac{1}{y^2}\frac{dy}{dt}$	$\frac{1}{y}\frac{dy}{dt}$	t	y	$10^6 \cdot \frac{1}{y^2}\frac{dy}{dt}$	$\frac{1}{y}\frac{dy}{dt}$
20.5			1	19.75		
	12600	231			10800	194
16.25			2	16.25		
	11100	167			11100	166
13.75			3	13.75		
	12300	157			12300	157
11.75			4	11.75		
	12400	136			12400	136
10.25			5	10.25		
	13400	122			11700	108
8			7	8.25		

Nach der Methode der kleinsten Quadrate gibt Versuch C_I: β'_{127} 0.0126, C_{II}: $\beta'_{127} = 0.0116$ und als Mittelwert $\beta'_{127} = 0.0121$. Man hält daher:

$$\beta_{127} = 180 \cdot 10^{-5} \text{ und } B_{127} = 0.0334 \quad (\varepsilon' = 4\,\%).$$

Die Nebeneinanderstellung der nach dem Gesetze der bimolelaren und monomolekularen Reaktion berechneten Konstanten ırt, dafs bei dem etwas gröfseren Drucke, der in diesen Versuchsihen zur Verwendung kam, die Reaktion so gut als ausschliefslich molekular verläuft.

Versuchsreihe E.

n schliefslich noch eine Anschauung zu erhalten, inwieweit sich Gang und nstante des Zerfalles bei erneuter Füllung des Apparates unter sonst gleichen nständen reproduzieren läfst, wurde noch ein Versuch ausgeführt, der mit ihe A korrespondiert, also mit Sauerstoff von ca. 100 cm Hg-Druck im Apparate.

$p_{127} = 98.5$ cm Hg. $n = 3.94 \cdot 10^{-5}$. $q_{127} = 0.00238$.

t	p	$\frac{1}{y^2}\frac{dy}{dt}$
1	30.5	
		9600
2	23.5	
		10000
3	19	
		9800
4	16	
		10200
5	13.75	
		10000
7	10.75	

β' berechnet sich nach der Methode der kleinsten Quadrate zu: $\beta'_{127} =$ 100; in Versuchsreihe A wurde als Mittelwert dreier gut übereinstimmender rsuche $\beta'_{128} = 0.0991$ erhalten; die Zerfallskonstanten sind also innerhalb /₀ bei verschiedenen Füllungen einander gleich, eine für eine Gasreaktion merkenswerte Genauigkeit.

17. In der folgenden Tabelle sind nochmals die Resultate der verschiedenen Versuche nach der statischen und dynamischen Methode zusammengestellt.

Tabelle 5.

Zahl der Versuche Methode	$\beta_{127} \cdot 10^{-5}$	Sauerstoffdruck in cm Hg	B_{127}	Wahrscheinl. Fehler d. Mittelwertes v. β_{127}
Statisch[1] (E. Warburg)	0.87	ca. 100	0.0348	
Statisch 3	1.08	95.0	0.0410	1.1 %
Dynamisch 6	1.24	76.1	0.0364	2
Statisch 3	1.39	70.6	0.0393	0.8
Statisch 2	1.80	46.5	0.0384	3
Statisch 8	2.52	34.7	0.0350	2
Dynamisch 5[2]	3.22	30.0	0.0370	4.2

Die Ergebnisse zweier Messungsmethoden und zweier Beobachter (Warburg und Verfasser) fügen sich, wie aus der Tabelle erhellt, gut ineinander: die Konstante β_{127} wächst mit abnehmendem Druck um mehr als 250 %, während B_{127} (entsprechend dem Produkt von Sauerstoffdruck und Geschwindigkeitskonstante), regellos um einen Mittelwert von 0.0368 und im Maximum etwa 9 % schwankt. Hiermit ist die lineare Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Drucke des Sauerstoffes erwiesen.[3]

Es sei noch erwähnt, daſs bei den statischen Versuchen des Verfassers, die sich durch gute Reproduzierbarkeit und relativ groſse Genauigkeit auszeichnen, scheinbar die Konstanten B_{127} einen kleinen Gang in dem Sinne aufweisen, als ob sie bei sehr kleinen Drucken auch etwas abnähmen.

[1] Warburg hat die Zahl seiner Versuche bei 127° nicht näher angegeben.

[2] Bei der Berechnung des Mittelwertes dieser Reihe sind zwei Versuche von halbem Gewicht zu einem zusammengezogen.

[3] Die Versuche, bei welchen die Druckverminderung durch Zufügung von Luft erfolgte, sind hier aus Seite 285 besprochenen Gründen fortgelassen. Für sich allein betrachtet, beweisen sie ebenfalls die lineare Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit mit abnehmenden Druck.

Zusammenfassung: Es wurde gezeigt, dafs die Geschwindigkeit
›s Ozonzerfalles linear mit abnehmendem Drucke zunimmt. Diese
atsache wird erklärt durch die Annahme, dafs der Ozonzerfall in
tufen erfolgt und man die Geschwindigkeit der in der zweiten
tufe sich abspielenden Reaktion $O + O_3 = 2O_2$ mifst.

Die Versuche wurden im Zeitraum April 1904 bis April 1905
ı Göttinger physikalisch-chemischen Institut ausgeführt; die Re-
ıktion konnte indes aus äufseren Gründen erst nach Übersiedlung
›n Prof. NERNST nach Berlin beendet werden. Herrn Prof. NERNST
›reche ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und sein
iederholt an ihr bewiesenes Interesse meinen besten Dank aus.

Göttingen, physikalisch-chemisches Institut, Dezember 1905.

Bei der Redaktion eingegangen 31. Dezember 1905.

Über die Peroxyde des Wismuts.

Zweite Mitteilung:[1]

Die Oxydation von Wismutoxyd durch elektrolytisch entwickeltes Chlor bei Gegenwart von Kalilauge und das sogen. „Kaliumwismutat"

Von

A. Gutbier und R. Bünz.

Im Jahre 1899 hat Christian Deichler[2] mitgeteilt, dafs bei der Elektrolyse eines Gemisches von Wismutoxyd, Kalilauge und Chlorkalium das bisher unbekannte „Kaliumwismutat $KBiO_3$" entstehe. Da wir schon früher[3] fanden, dafs Deichlers Annahme, die durch Chlorgas bei Gegenwart von Kalilauge erhaltenen Produkte enthielten „Kaliumwismutat", nicht berechtigt sein kann, mufsten wir seine Versuche wiederholen und wollen über die hierbei erhaltenen Resultate kurz berichten.[4]

Aus den Angaben Deichlers ist zu entnehmen, dafs der bei der Elektrolyse des obengenannten Gemisches entstehende Beschlag nach dem Pulvern, Auswaschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und Trocknen aus 4.81 % O, 77.39 % Bi_2O_3, 14.25 % K_2O und 3.18 % H_2O bestand.

Da sowohl der Sauerstoff-, als auch der Kaliumgehalt nicht die für $KBiO_3$ berechneten Werte erreichte, und nachdem Deichler bei einer zweiten, 5 Tage lang mit Wasser von 50° behandelten Probe die Zahlen 4.1 % O, 3.6 % K_2O, 88.14 % Bi_2O_3 und 4.34 % H_2O erhalten hatte, nahm er an, dafs ursprünglich

[1] Erste Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 162.

[2] *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 103.

[3] Vergl. unsere erste Mitteilung.

[4] Die ausführliche Schilderung der Versuche findet sich in der Dissertation von R. Bünz.

doch ein „Kaliumsalz der Wismutsäure" vorgelegen hatte, das sich schon beim Waschen mit Wasser von etwa 15° in geringem Maſse zersetzt haben mochte. Er behandelte deshalb je eine Probe des fein gepulverten Materials mit Wasser von 0° und mit absolutem Alkohol, bis die durchlaufende Flüssigkeit alkalifrei war.[1]

Das mit Wasser von 0° behandelte Produkt enthielt 5.09 % O, 77.20 % Bi_2O_3, 14.90 % K_2O und 3.07 % H_2O; das mit 99.8 %igem Alkohol gewaschene Präparat bestand dagegen aus 5.17 % O, 76.98 % Bi_2O_3, 16.12 % K_2O und 2.89 % H_2O.

Aus diesen beiden Analysen berechnet DEICHLER „wasserfrei" die Zahlen 5.28 % O, 79.40 % Bi_2O_3 und 15.98 % K_2O und schlieſst: „Der Schalenbeschlag kann also als reines homogenes Kaliumwismutat angesehen werden!"

Zur Prüfung der einschlägigen Verhältnisse führten wir zahlreiche Versuche genau nach DEICHLERS Vorschriften aus.

Bei allen diesen Versuchen erhielten wir Schalenbeschläge von rauher und wenig homogener Beschaffenheit; niemals waren dieselben gleichmäſsig, wie man das sonst auf elektrolytischem Wege zu erreichen pflegt.

Dies dürfte auf folgendes zurückzuführen sein: Nachdem das Wismutoxyd mit dem Kaliumchlorid fein zusammengerieben und in der Kalilauge suspendiert ist, geht das Salz nicht, wie DEICHLER annimmt, während des Stromdurchganges oder bei der Erhöhung der Temperatur in Lösung, sondern setzt sich mit den spezifisch schweren Teilchen des Oxyds zunächst am Boden der Platinschale ab und tritt erst dann in Reaktion!

Die auf diese Weise erhaltenen Schalenbeschläge enthielten: 0.78—5.06 % O, 76.67—78.91 % Bi_2O_3, 10.60—13.60 % K_2O und 3.09—6.02 % H_2O.

Um einen möglichst glatten und dann vielleicht einheitlichen Beschlag zu erhalten, modifizierten wir das DEICHLERsche Verfahren dahin, daſs wir unter sonst gleichen Bedingungen die Kathode rotieren lieſsen; wohl wurde hierdurch eine weit bessere und bequemere Verteilung der Suspension bewirkt, aber der Schalenbeschlag wurde nur wenig glatter und die Schwierigkeiten bei der Entfernung des unveränderten Wismutoxyds blieben bestehen.

---

[1] Wir haben leider das Aufhören der alkalischen Reaktion nie konstatieren können!

Der Analyse nach bestanden diese Produkte aus: 4.0—4.98 % O, 78.02—79.02 % Bi_2O_3, 11.97—12.28 % K_2O und 4.5 % H_2O.

Nach diesen Resultaten, sowie derjenigen, welche bei Verwendung von basischem Wismuthydroxyd erhalten wurden, können wir uns DEICHLERS Ansicht über die Existenz eines „Kaliumwismutats" nicht anschließen! Schon die unter dem Mikroskop deutlich erkennbare unhomogene Beschaffenheit der Präparate berechtigte zu starkem Zweifel an der einheitlichen Zusammensetzung der aus den Schalenbeschlägen erhaltenen Pulver.

Man erhält mit DEICHLERS Methode niemals ein „Kaliumwismutat", sondern die gleichen Produkte, wie sie in unserer ersten Mitteilung beschrieben sind.

Bei der Behandlung der beschriebenen Präparate mit heißer, konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.4 erhielten wir die scharlachrotgefärbten, von älteren Forschern für „Wismutsäure" angesprochenen Peroxyde; jedenfalls entstehen also ziemlich hoch oxydierte Peroxyde, welche sich von den in heißer Salpetersäure glatt löslichen scharf unterscheiden.

Da DEICHLER „empirisch und durch Übung" aus seinem „reinen, homogenen Kaliumwismutat" durch kurze Einwirkung von heißer, konzentrierter Salpetersäure zu einem „etwa 95 % $HBiO_3$" enthaltenden Produkte gelangt war, haben wir ebenfalls Versuche in dieser Hinsicht angestellt und unsere früheren Beobachtungen betreffend der Nichtexistenz der sogen. „Wismutsäure" bestätigt gefunden.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der Kgl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1905.

Über Sulfide des Rubidiums und Cäsiums.

Von

WILHELM BILTZ und ERNST WILKE-DÖRFURT.

Mit 2 Figuren im Text.

Die Gründe, welche uns vor einiger Zeit veranlafst hatten, das Studium der Rubidium- und Cäsiumsulfide und -Polysulfide aufzunehmen, waren die folgenden: Erstens war zu erwarten, dafs die genannten Metalle sich vor ihren Verwandten besonders gut zur Bereitung beständiger und kristallisationsfähiger Polysulfide eignen würden und zweitens war durch die Lehre von den heterogenen Gleichgewichten eine Möglichkeit an die Hand gegeben, ein passendes Ausgangsmaterial vorausgesetzt, auch unabhängig von den präparativen Versuchen zu entscheiden, welche der möglichen Sulfide existieren.

Die erste Vermutung ist, wie an anderer Stelle gezeigt wurde,[1] durch die Eigenschaften der Rubidium- und Cäsiumpentasulfide vollkommen bestätigt und, wie ebenda dargelegt wurde, der Befund somit in Übereinstimmung mit einer theoretischen Vorstellung über die Beeinflussung der Beständigkeit gewisser negativer Komplexe durch die Natur des positiven Verbindungsbestandteiles erwiesen worden. Diese Vorstellung hatte sich aus den im nachstehenden Zitate enthaltenen Tatsachen entwickelt. „Wenn man die Polysulfidradikale als „homogene Komplexe" den Polyhalogenradikalen der gleichen Beschaffenheit, ferner den aus mehreren Elementen oder Elementgruppen gebildeten Radikalen höher komplexer Verbindungen an die Seite stellt, so erscheint von vornherein ein Analogieschlufs aus der Beständigkeit dieser auf das Verhalten jener möglich. Wir begegnen nun der auffälligen Tatsache, dafs vielfach

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 123.

da, wo es sich um den Aufbau negativer, komplexer Radikale handelt, die Verwendung der Alkalimetalle von höherem Atomgewicht von gröfstem Vorteil ist. Kaliumpentajodid ist nicht bekannt, Cäsiumpentajodid wurde als wohldefinierter Körper von WELLS und seinen Mitarbeitern erhalten, wie denn überhaupt die Chemie der Polyhalogenverbindungen erst durch Verwendung der Rubidium- und Cäsiumsalze präparativ erschlossen worden ist. In der Reihe der Verbindungen, deren negative Komplexe aus Metall und Halogen bestehen, zeigt sich eine ähnliche Regel. Es konnten des weiteren auch Cäsium- und Rubidiumalaune mit Titansulfat erhalten werden."[1]

In der nachstehenden Abhandlung sind zunächst unsere Erfahrungen über die Darstellung der niederen Sulfide und Polysulfide des Rubidiums und Cäsiums aus wässerigen Lösungen nebst den analytischen Belegen enthalten; in einem zweiten Teile ist der thermoanalytische Nachweis der Tri-, Tetra-, Penta- und Hexasulfide geführt.

I.

a) Monosulfide und Hydrosulfide.

Zu den Monosulfiden und Hydrosulfiden des Rubidiums und Cäsiums zu gelangen, macht keine Schwierigkeiten, wenn die für die anderen Alkalimetalle bekannten Vorschriften von BERZELIUS eingehalten und bei der Bereitung der Sulfidlösungen die in unserer früheren Mitteilung angegebenen Mafsregeln beachtet werden; wie dort genauer begründet ist,[2] erfordert die Volumzunahme einer Alkalilauge beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, sowie die Tatsache, dafs von einer solchen noch über das Hydrosulfid hinaus Schwefelwasserstoff absorbiert wird, eine jedesmalige vollständige Analyse und

[1] Weiteres vergl. l. c. Anmerkung.

[2] Unsere frühere Angabe, der Überschufs an physikalisch gelöstem Schwefelwasserstoff in gesättigten Kaliumhydrosulfidlösungen richte sich nach der Konzentration der Laugen, bedarf in dieser Fassung der Berichtigung. Vergleicht man diejenige Anzahl Gramme Schwefelwasserstoff, die in 1 ccm 7.9, 3.14 und 0.21 fach normaler, gesättigter Lauge im Überschusse enthalten sind, nämlich jeweils 0.0024 g, 0.0035 g und 0.0030 g, so sieht man, wie der Überschufs vielmehr nahezu der gleiche ist, aber — und hierdurch wird eine Beeinflussung der Schwefelwasserstofflöslichkeit durch die Anwesenheit des Alkalihydrosulfids bewiesen —, wie in jedem Falle eine kleinere Menge aufgenommen wird, als von reinem Wasser; nach SCHOENFELD, *Ann.* **95** (1855), 1, löst 1 ccm Wasser bei den hier in Frage kommenden Temperaturen, 2—8°, durchschnittlich 0.0057 g.

eine dieser entsprechende Korrektur, wenn durch Mischen der gewonnenen Sulfidlauge mit Hydroxydlösung eine stöchiometrisch zusammengesetzte Monosulfid- oder Hydrosulfidlösung erhalten werden soll.

Die Ausgangsmaterialien wurden, wie früher, zum Teil in sehr reinem Zustande käuflich bezogen. Einen Teil des Rubidiumhydroxyds bereiteten wir uns selbst nach dem Verfahren von H. ERDMANN[1] aus Rubidiumaluminiumalaun. Allerdings sind die Vorarbeiten hierzu: die Darstellung des zur fraktionierten Kristallisation nötigen Rubidiumeisenalauns, sowie dessen Aufarbeitung zu Hydroxyd zum mindesten im Mafsstabe des Laboratoriums verhältnismäfsig recht zeitraubend. Die fraktionierte Kristallisation selbst wird indessen durch den hohen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Salzes sehr erleichtert. Als Mittel von je 2 Bestimmungen, bei denen von übersättigter Lösung einerseits, von reinem Wasser und festem Salz andererseits ausgegangen wurde, ergab sich die Löslichkeit des Rubidiumeisenalauns in Abhängigkeit von der Temperatur, wie folgt:

Temperatur	Löslichkeit in g pro 100 ccm Lösung
6.6°	4.55 g
25	29.0
40	52.6

Für die Befreiung der Hydroxydlösungen von Karbonat, ihre Sättigung mit Schwefelwasserstoff und die Analysen gelten die in unserer zitierten Abhandlung gegebenen Vorschriften.

Rubidiummonosulfid, $Rb_2S.4H_2O$.

A. Eine Monosulfidlösung von richtiger Zusammensetzung wurde mit Alkohol gefällt, das erhaltene Öl im Überschusse des Fällungsmittels gelöst und die Lösung mit Äther versetzt. Wurde das Auflösen mit Alkohol und Fällen mit Äther mehrfach wiederholt, so schieden sich aus dem derart konzentrierten Öl nach 24 Stunden im Vakuum feine, weifse, äufserst zerfliefsliche Kristallmassen ab, die nach eintägigem Trocknen im Vakuumexsikkator auf Ton folgende Analysenzahlen lieferten:

0.4022 g Substanz wurden in 50 ccm Wasser gelöst; je 10 ccm verbrauchten in 2 Bestimmungen je 5.88 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$; 10 weitere ccm 5.85 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

Ber. S 11.65; Rb 62.15. — Gef. S 11.7; Rb 62.2, Rb : S = 2 : 1.05.

[1] *Arch. d. Pharm.* **232** (1894), 1.

Das Präparat war karbonat- und polysulfidfrei.

B. Beliefs man eine im Wasserstoffstrome sehr stark eingeengte Rubidiummonosulfidlösung im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium, so erhielt man nach 2 Wochen aus der ein wenig gelb gewordenen Mutterlauge ebenfalls eine reichliche Kristallisation rein weifsen Monosulfids.

1.1726 g wurden in 100 ccm Wasser gelöst, je 10 ccm dieser Lösung verbrauchten in 2 Bestimmungen je 8.49 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$, je 10 ccm verbrauchten in 2 weiteren Bestimmungen je 8.55 und 8.57 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

Ber. S 11.65; Rb 62.15. — Gef. S 11.6, Rb 62.3 und 62.5, Rb : S = 2 : 0.992.

Rubidiumhydrosulfid RbSH.

5 ccm einer 5.9 fach normalen Hydrosulfidlösung lieferten unter den erwähnten Bedingungen nach 6 Tagen eine Kristallisation von weifsglänzenden, undeutlich ausgebildeten, sehr zerfliefslichen Nadeln.

0.4085 g Substanz (7 Tage im Vakuum getrocknet) wurden in 50 ccm Wasser gelöst; 10 ccm verbrauchten 13.66 bzw. 13.65 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$; 10 ccm verbrauchten 6.76 bzw. 6.72 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

Ber. S 27.04; Rb 72.11. — Gef. S 26.80, 26.78; Rb 70.7, 70.3; Rb : S = 1 : 1.02.

Cäsiummonosulfid $Cs_2S.4H_2O$.

Von dem ganz wie Rubidiummonosulfid B dargestellten Präparate verbrauchten 0.13236 g 6.90 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$, 0.15770 g 8.81 bzw. 8.69 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ und 8.55 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

Ber. S 8.67; Cs 71.85. — Gef. S 8.36, 8.95, 8.83; Cs 72.0. Cs : S = 2 : 1.02.

Cäsiumhydrosulfid CsSH.

Cäsiumhydrosulfid konnte ebenfalls als reinweifse hygroskopische Kristallmasse von erwarteter Zusammensetzung erhalten werden. Spuren verunreinigenden Polysulfids gaben sich beim Ansäuern der Lösung durch ganz geringe Schwefelabscheidung zu erkennen.

0.18248 g Substanz verbrauchten 21.32 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$, bzw. 11.10 ccm $^1/_{10}$ n. HCl. Ber. S 19.32; Cs 80.07. Gef. S 18.73; Cs 80.8, Cs : S = 1 : 0.960.

Reine, wasserfreie Monosulfide von Rubidium und Cäsium lassen sich aus ihren Hydraten durch Entwässern ebensowenig gewinnen, wie die der übrigen Alkalimetalle. Im Schwefelwasserstoffstrome zerflofs ein Rubidiummonosulfid zunächst unter Gasabsorption; wurde sodann im Paraffinbade bis 200° erhitzt, so hinterblieb eine gleichmäfsig weifse Kristallmasse, die 13.9 % weniger wog, als die angewandte Substanz. Für den Übergang in ein Dihydrat, $Rb_2S.2H_2O$ berechnet sich ein Gewichtsverlust von 13.1 %. Erhitzte man, vorsichtig mit freier Fächelflamme, so entstanden augenblicklich in der weifsen Salzmasse rote Flecke. Durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur konnte indessen weder im Schwefelwasserstoff- noch im Wasserstoffstrome ein reines wasserfreies Präparat erhalten werden, weil im ersten Falle Polysulfidbildung, im zweiten Hydrolyse unvermeidbar war. Immerhin zeigt der augenblickliche Farbumschlag bei einer Temperatur, die weit unterhalb derjenigen merklicher Schwefelwasserstoffzersetzung liegt, im Verein mit den zu schildernden Versuchen über wasserfreie Disulfide, dafs die Farbe der wasserfreien, niederen Sulfide von Rubidium und Cäsium rot, also die gleiche, wie bei derartigen Verbindungen der leichteren Alkalimetalle ist.

b. Polysulfide.

Durch Eintragen von Schwefel in Monosulfidlösungen und Einengen zur Kristallisation kann man nicht zu reinen Di- oder Trisulfiden, wohl aber zu Tetrasulfiden gelangen. Die folgenden Versuche zeigen, dafs in allen Fällen statt Disulfid und Trisulfid ein höheres Sulfid in einer natürlich geringeren Ausbeute entsteht. Die Neigung, Tetrasulfid zu bilden, ist besonders beim Cäsium scharf ausgeprägt. Es folgt somit aufs neue, dafs in Lösungen niedriger Polysulfide Tetrasulfide die beständigsten sind, also dasselbe Resultat, das Küster[1] durch Messungen der Hydrolyse und Potentialmessungen an Natriumpolysulfidlösungen mit voller Schärfe erzielt hat und das in der Kaliumreihe auch aus Versuchen von Bloxam[2] ersichtlich wird, der, als die Darstellung von K_2S_3 und K_2S_2 aus Hydrosulfid und Schwefel beabsichtigt war, K_2S_4 und K_2S_3 erhielt.

Wurde in eine etwa 5 fach normale Rubidiummonosulfidlösung die für Disulfid berechnete Schwefelmenge eingetragen, so färbte

[1] *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 53; **44** (1905), 431.
[2] *J. Chem. Soc.* **77** (1900), 752.

sich die Lösung durch Schwefelaufnahme rotgelb. Nach dem Einengen im Wasserstoffstrome erhielt man nach 4—7 Tagen eine undeutlich kristallisierte, in dunkelroter Mutterlauge befindliche, lebergelbe Masse, die nach 2 Tagen im Vakuumexsikkator ziemlich gleichmäfsig hellgelb wurde. Das Produkt löst sich in Wasser klar und intensiv gelb, in Salzsäure unter Schwefelabscheidung. Die mikroskopische Betrachtung und die Analyse[1] erwiesen die Ungleichmäfsigkeit des gewonnenen Produktes.

0.2935 g Substanz: 0.6345 g $BaSO_4$.
0.1983 g „ : 0.4321 g $BaSO_4$.
0.1587 g „ : 0.1456 g Rb_2SO_4.

Ber. für Rb_2S_2, S 27.27; Rb 72.73. — Gef. S 29.69, 29.92 Rb 58.75; Rb : S = 2 : 2.71.

Die Zusammensetzung liegt also zwischen Di- und Trisulfid. Eine bis zur Sirupsdicke eingeengte, entsprechend bereitete „Cäsiumdisulfid"-Lösung war ebenfalls rot und lieferte eine geringe Ausbeute (0.4 g) blättrig zusammengewachsener Nadeln, deren Farbe im feuchten Zustande rot, nach zweitägigem Trocknen rein hellgelb erschien. Die Zusammensetzung der Kristalle liegt zwischen Tri- und Tetrasulfid.

0.0460 g Substanz: 0.0431 g Cs_2SO_4 und 0.0996 g $BaSO_4$.
0.0480 g „ : 0.0451 g Cs_2SO_4 „ 0.1024 g $BaSO_4$.

Ber. für Cs_2S_2, S 19.44; Cs 80.56. — Gef. S 29.7, 29.5; Cs 68.8, 69.0; Cs : S = 2 : 3.56.

---

[1] Zur Analyse der Polysulfide führt man entweder die Substanz durch Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd in Sulfat über: etwa 0.2—0.3 g werden in einem Gemisch von 3 ccm absolutem Alkohol und 7 ccm konzentriertem Ammoniak gelöst und mit einer Mischung von 10 ccm 5 %igem Wasserstoffsuperoxyd und 5 ccm konzentriertem Ammoniak oxydiert; Alkohol, Ammoniak und überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd werden durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt. Der Alkaligehalt wird durch Abrösten einer zweiten Substanzprobe im Porzellantiegel, eventuell, wie dies bei Disulfiden bisweilen durchgeführt wurde, durch Titration mit $^1/_{10}$ n. Säure bestimmt.

Viel bequemer, genauer und sparsamer ist es indessen, wenn man die Probe trocken im Sauerstoffstrom röstet und die Röstgase in ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd auffängt; die Wägung des entstandenen Sulfats ergibt den Alkaligehalt, die Fällung der vorgelegten Flüssigkeit mitsamt dem aufgelösten Röstprodukt mittels Baryumchlorid den Schwefel.

Werden theoretisch zusammengesetzte „Trisulfid"-Lösungen, die je nach der Konzentration rotgelb bis dunkelrot erscheinen, durch Einengen im Wasserstoffstrome oder durch langsames Eindunsten im Vakuumexsikkator zur Kristallisation gezwungen, so entsteht im Falle des Rubidiums eine je nach den Ausscheidungsbedingungen mehr oder minder gut ausgebildete gelbe bis rotgelbe, wasserhaltige Kristallisation eines Stoffes, in dem sich Rubidium zu Schwefel verhält wie 2:3.13.

a) Langsam entstandene Kristalle, hart, rotgelb, von sargförmigem Habitus:

0.1024 g Substanz: 0.2596 g $BaSO_4$.
0.1259 g „ : 0.3225 g $BaSO_4$.
0.2268 g „ : 0.2115 g Rb_2SO_4.

Ber. für Rb_2S_3, S 36.00; Rb 64.00. — Gef. S 34.81, 35.18; Rb 59.71.

b) Undeutlich kristallisierte, lebergelbe Masse.

0.1262 g Substanz: 0.3334 g $BaSO_4$.
0.1614 g „ : 0.4204 g $BaSO_4$
0.3250 g „ : 0.3094 g Rb_2SO_4.

Gef. S 36.28, 35.77; Rb. 60.96.

Durch Auflösen der vereinigten Ausbeuten in Wasser und Fällen mit Alkohol gelangten wir ebensowenig zu reinem Trisulfid; die erhaltenen gelben grofsblättrigen Kristalle enthielten vielmehr Rubidium und Schwefel im Verhältnisse 2:2.64.

Im Falle des Cäsiums entstanden aus einer Lösung, die genau so, wie eine Pentasulfidlösung aussah, lange, harte, rotgelbe, gelb durchscheinende Nadeln, die im Exsikkator etwas verwitterten und im wesentlichen aus kristallwasserhaltigem Cäsiumtetrasulfid bestanden.

0.1966 g Substanz: 0.4295 g $BaSO_4$.
0.2144 g „ : 0.4668 g $BaSO_4$.
0.1996 g „ : 0.1743 g Cs_2SO_4.

Ber. für Cs_2S_4 $1^1/_2 H_2O$, S 30.45; Cs 63.14; H_2O 6.41.

Gef. S 29.93, 29.90; Cs 64.14; H_2O aus der Diff. 5.94; Cs:S = 2:3.87.

Rubidiumtetrasulfid $Rb_2S_4.2H_2O$.

Rubidium- und Cäsiumtetrasulfid werden nach der für Pentasulfide gültigen Arbeitsvorschrift bei Anwendung der berechneten Schwefelmengen erhalten.

Aus stark (auf ca. 6—8 fach n.) eingeengten und geimpften Rubidiumtetrasulfidlösungen[1] erhält man sehr kleine, kurze, prismatische Kristalle von lehmgelber Farbe, die durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von Mutterlauge befreit werden können.

0.2748 g Substanz: 0.7720 g $BaSO_4$.
0.4912 g „ : 0.3950 g Rb_2SO_4.

Ber. S 38.25; Rb 51.00. — Gef. S 38.58; Rb 51.49.

Das Präparat ist zunächst ohne Schwefelabscheidung in Wasser löslich; von organischen Lösungsmitteln wird es nicht wesentlich verändert; beim Entwässern tritt Zersetzung ein.

Bei sehr langsamer Verdunstung von Rubidiumtetrasulfidlösungen im Exsikkator erhielten wir bisweilen ein äufserst labiles, in roten, gelbdurchscheinenden Nadeln kristallisierendes Produkt anderer Zusammensetzung. Bei den Versuchen, die Kristalle durch Absaugen oder Aufpressen auf Ton von Mutterlauge zu befreien, zerfallen sie in ein feines Kristallpulver von den Eigenschaften des normalen Tetrasulfids, wobei es den Anschein hat, als ob gleichzeitig Wasser aufgenommen wird; denn bei dem Vorgange pflegt ein mehr oder weniger dünnflüssiger Brei von Nadeln und Mutterlauge zu einem ziemlich dichten, lehmgelben Kristallkuchen zu gestehen. Unter dem Mikroskope kann man diese Auflösung feuchter, in Kanadabalsam eingebetteter roter Nadeln in kleine gelbe Kriställchen gut verfolgen. Am meisten würde es für sich haben, in dem Präparate ein wasserärmeres Tetrasulfid zu erblicken, wenn nicht die Analyse eines einmal durch sehr vorsichtige Abtrennung von Mutterlauge isolierten Präparates für ein Sulfid von der Zusammensetzung Rb_4S_9 spräche; indessen können wir die Existenz einer solchen,

[1] Konzentrierte Tetrasulfidlösungen sind in der Hitze dunkelrotgelb, bei Zimmertemperatur hellorange, in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther vor der Eisausscheidung schwach hellgelb. Da bei den festen Sulfiden (vergl. die Monosulfide) eine Hydratisierung ein Abblafsen der Färbung zur Folge hat, so könnte man den Farbumschlag in Lösung als Kennzeichen einer mit wachsender Abkühlung fortschreitenden Zunahme der Wasserbindung ansehen; vergl. W. Biltz, *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1902), 221.

wenn auch labilen Verbindung nach dem vorliegenden Versuchsmaterial keineswegs als gesichert betrachten.

0.0836 g Substanz: 0.2706 g $BaSO_4$.
0.0601 g „ : 0.1938 g $BaSO_4$.
0.0986 g „ : 0.0817 g Rb_2SO_4.
Gef. S 44.5, 44.3; Rb 53.1; Rb : S = 2 : 4.46.

Cäsiumtetrasulfid Cs_2S_4.

Cäsiumtetrasulfid kristallisiert leichter als Rubidiumtetrasulfid und zwar wasserfrei in rotgelben, nicht hygroskopischen, einige Zeit lang luftbeständigen Prismen, die ohne Schwefelabscheidung in Wasser löslich sind. Absoluter Alkohol vermag den Körper nicht zu lösen.

In verdünntem Alkohol ist das Präparat löslich und solche Lösungen sind an der Luft beständiger, als die wässerigen.

0.4483 g Substanz: 1.0633 g $BaSO_4$.
0.3715 g „ : 0.8827 g $BaSO_4$.
0.3371 g „ : 0.3090 g Cs_2SO_4.

Ber. S 32.55; Cs 67.45. — Gef. S 32.57, 32.63; Cs 67.33.

Der früheren Schilderung der Darstellung von Pentasulfiden ist wenig neues hinzuzufügen. Bei Anwendung von 5—10 ccm stark konzentrierter (bis 5 fach normaler) Sulfidlösungen erhält man bei einiger Übung die Präparate analysenrein in einer Ausbeute von 75 % (Rb_2S_5) bis 85 % (Cs_2S_5). Aufser den beschriebenen wohlausgebildeten Kristallen bilden sich, wie bei der Rubidiumpentasulfidbereitung beobachtet wurde, bisweilen schon unmittelbar, nachdem das Einengen der Lösung beendet ist, schwarzglänzende Blättchen aus, die sich schollenartig an der Oberfläche ansammeln und als einseitig ausgebildete Individuen der roten Kristallgattung angesprochen werden können (O. Weigel).

II.

Eine einwandfreie Beantwortung der Grundfrage, in wie hohem Grade und in welchen Proportionen die Monosulfide der Alkalimetalle sich mit Schwefel verbinden können, steht, wie man sieht, auch in der Reihe des Rubidiums und Cäsiums noch aus. So sehr auch in der Reihe des Kaliums und Natriums durch die präpara-

tive Chemie die Kenntnis einzelner Verbindungen dieser Art bereits gefördert ist, und so weitgehend auch durch die jüngsten Arbeiten die Lösungen von Schwefel in Alkalisulfid aufgeklärt sind, so bleibt einem skeptischen Betrachter in der Charakterisierung der in festem Zustande erhaltenen Polysulfide als wahre chemische Verbindungen noch manches zu wünschen übrig; bei rein präparativem Vorgehen hatte man nicht nur Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide erhalten, sondern auch Sulfide von mittlerer Zusammensetzung, z. B. K_4S_6.[1] Zieht man die Einheitlichkeit dieser Stoffe in Frage, so können natürlicherweise dabei auch Bedenken gegen die Einheitlichkeit jener entstehen.

Der von uns beschrittene Weg: Bearbeitung der Frage für die Alkalimetalle mit höchstem Atomgewicht, hatte zunächst gestattet, Pentasulfide zu bereiten, deren Charakterisierung innerhalb der üblichen Grenzen ziemlich lückenlos möglich war; die entsprechenden Tetrasulfide waren keineswegs mit der gleichen Schärfe definiert worden. Ausgehend von den nunmehr unschwer zugänglichen Pentasulfiden gelang es, wie im folgenden gezeigt wird, den Nachweis zu erbringen, daſs auch Tri-, Tetra- und Hexasulfide, aber keine thermostabilen Zwischenformen existieren. Dieses Resultat folgt aus einem auf Grund von Erstarrungskurven entworfenen Schmelzpunktsdiagramm.[2]

Die Aufnahme der Kurven, welche die Erstarrungspunkte der Sulfidschmelzen in Abhängigkeit von ihrem Schwefelgehalte darstellen, erfolgte in zwei Abschnitten, erstens zwischen Pentasulfid und reinem Schwefel, zweitens zwischen Disulfid und Pentasulfid.

Als Ausgangsmaterial für die ersten Serien konnten wir unmittelbar die auf nassem Wege gewonnenen Pentasulfide benutzen und die erforderlichen Mischungen durch Eintragen von Schwefel bereiten.

Zur Bereitung der für die zweiten Serien nötigen, wasserfreien Disulfide zeigte sich lediglich ein Weg gangbar: die Entziehung von Schwefel aus Pentasulfid bei höherer Temperatur, am schnellsten im Wasserstoffstrome. Derartige Entschweflungen führten wir

[1] Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., II, 79, (1844), äuſserte sich über die Existenz solcher Verbindungen unentschieden. — Schoene, Dissert., Berlin 1867, *Bull. Soc. des Nat. de Moscou* 1866, IV, bestritt sie. — Bloxam, *J. chem. soc.* 67 (1895), 277; 77 (1900), 752, betrachtete sie wiederum als erwiesen.

[2] Vergl. Tammann, *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 303; 45 (1905), 24; 47 (1905), 289.

der besseren Regulierung halber in einem elektrisch geheizten Porzellanrohre unter pyrometrischer Temperaturmessung durch. Die Substanz befand sich im Innern des Rohres in Berliner Porzellantiegeln, die bei heller Rotglut von Disulfidschmelzen nicht erheblich angegriffen werden. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Natronlauge entwickelt.

Charakteristisch für ein gelungenes Entschwefeln ist ein beim Disulfid eintretender Farbwechsel. 2.5173 g Substanz verloren beim Anheizen bis 740° 24.0 % Schwefel, bei erneutem Anheizen auf 680° 28.7 %, während sich für Disulfid ein Verlust von 29.0 % Schwefel berechnet. Beide Schmelzen waren nach dem Erkalten gleichmäfsig lebergelb und mit Sprüngen durchsetzt. Nach weiterem dreimaligen Anheizen bis 750° und nachdem dann noch die Substanz eine halbe Stunde lang einer Temperatur von 810° ausgesetzt gewesen war, war nur noch ein geringer weiterer Schwefelverlust zu konstatieren. Das analytisch ermittelte Verhältnis Rb : S = 2 : 1.92 zeigt, dafs trotz der energischen Erhitzung eine wesentliche Reduktion über das Disulfid hinaus nicht stattgefunden hat. Man kann in diesem Befund, der durch spätere Beobachtungen bestätigt wurde, einen vorläufigen Beweis für die Existenz eines Disulfids, als eines Körpers von einem bestimmten Gebiete konstanter Schwefeltension erblicken. Gleichzeitig mit der Reduktion auf Disulfid wurde die Masse dunkelrot, bisweilen mit blaurotem Oberflächenschimmer; dünne Splitter waren rotdurchscheinend. Übergiefst man ein solches Disulfid mit Wasser, so hat man den ungewöhnlichen Anblick, wie sich eine intensiv gefärbte Substanz farblos löst. Allerdings ist diese Lösung stets mit einer Spur aus dem Porzellan herrührenden Eisensulfids verunreinigt, und man könnte daher Bedenken tragen, jene rote Farbe als Eigenfarbe des Disulfids anzusprechen. Indessen konnte ein Zusammenhang zwischen der Farbtiefe und der Menge des Eisensulfids weder erkannt werden, wenn man als Gefäfsmaterial gewöhnliches, stärker eisenhaltiges Porzellan anwandte, noch wenn man die Eisensulfidmenge durch Zusatz von Eisen zu der fertigen Disulfidschmelze stark steigerte.[1] Wie scharf im übrigen die Farbe

[1] Einen bündigen Beweis für die Farbe des wasserfreien Disulfids können wir leider nicht beibringen, da ein geeignetes, völlig eisenfreies Gefäfsmaterial nicht zur Verfügung steht. Quarz wird durch geschmolzenes Alkalidisulfid völlig entglast. Mit Bestimmtheit kann jedoch behauptet werden, dafs die Lösungen von Disulfid nicht rotgelb sind, wie solche bei den S. 301—302 mitgeteilten Versuchen erhalten worden waren.

eines Disulfids von einer Trisulfidbeimengung beeinflufst wird, zeigte die Analyse eines rein gelben Entschweflungsproduktes, in dem sich Rubidium zu Schwefel verhielt wie 2:2.038.

Die Entschweflungen von Cäsiumpentasulfid erfordern, wie es den Anschein hat, höhere Temperaturen. Nach 1—1½ stündigem Erhitzen von ca. 11 g Pentasulfid auf 810° war die Reduktion beendet.

0.1673 g Substanz: 0.2367 g $BaSO_4$.
0.1501 g „ : 0.2120 g $BaSO_4$.
0.2631 g „ : 0.2875 g Cs_2SO_4.
0.1152 g „ : 0.1258 g Cs_2SO_4.

Ber. für Cs_2S_2, S 19.44; Cs 80.56. — Gef. S 19.43, 19.40; Cs 80.27, 80.21.

Nach Abschlufs einer Cäsiumpentasulfidentschweflung findet sich auf der Innenseite des Porzellanrohres, an dem Pyrometerschutzrohre und dem Ableitungsrohr, ein hellziegelroter Sulfidbeschlag. Wie bei den Chloriden nimmt also die Flüchtigkeit der Sulfide mit wachsendem Molekulargewicht zu.

In der Rubidiumreihe wurden, die Vorversuche ungerechnet, drei Serien von Erstarrungsmessungen ausgeführt, die vom Rubidiumdisulfid ausgingen, ferner eine Serie zwischen Pentasulfid und reinem Schwefel und schliefslich eine solche zwischen Tetrasulfid und Pentasulfid. Für die Cäsiumreihe wurden zwischen Pentasulfid und Schwefel zwei vollständige Serien ausgearbeitet, zwischen Disulfid und Pentasulfid eine vollständige und schliefslich eine solche zwischen Tetrasulfid und Pentasulfid. Eine Kontrolle für die Rubidiumpentasulfidserie der Erstarrungspunkte bildete die Ermittelung der Schmelzpunkte von Gemischen in dem gleichen Gebiete[1].

Zur Ausführung der Versuche[1] wurde das analysierte Ausgangsmaterial in ein kleines aus Duraxglas gefertigtes Schmelzgefäfs gebracht, das einen seitlichen Stutzen zur Einführung eines indifferenten Gasstromes besafs und durch einen Stopfen mit Durchbohrungen zur Aufnahme eines geeichten Quecksilberthermometers, eines kleinen Glasrührers und eines Impfstiftes verschlossen war. Zum Anheizen benutzten wir im Anfang Paraffinbäder und ebensolche zum Konstanthalten der Aufsentemperatur während der Erstarrung. Bequemer erwies sich bei den zeitlich zuletzt ausgeführten Versuchen

[1] Über Einzelheiten, vergl. E. Wilke-Dörfurt, Über Sulfide und Polysulfide des Rubidiums und Cäsiums. Dissert., Göttingen 1906.

als Heizquelle ein einfacher Kryptolofen. Bei Versuchen in der Gegend der Disulfide mufste mit Porzellanapparaten und pyrometrischer Temperaturmessung gearbeitet werden. Als Schmelzgefäfs diente dann ein in einem starkwandigen Jenenser Reagensglase stehender Porzellantiegel; Pyrometerschutzrohr und Impfstift, beide in möglichst kleinen Dimensionen, waren ebenfalls aus Porzellan. Zum Rühren diente das Pyrometerschutzrohr. Das Pyrometer war durch Bestimmung der Erstarrungspunkte von Zink, Blei und Zinn geeicht und aufserdem mit dem Quecksilberthermometer verglichen. Die folgenden Temperaturangaben des Quecksilberthermometers sind unter Berücksichtigung der mittleren Fadentemperaturen korrigiert. Die Herstellung der Mischungen von Sulfid mit Schwefel erfolgte, ähnlich wie bei Molekulargewichtsbestimmungen, durch Eintragen von in plastischem Zustande passend zugeschnittenen Stücken Schwefels im Schmelzgefäfse selbst.[1]

Die Temperaturablesung erfolgte alle 10 Sekunden. Die Genauigkeit der Ablesung betrug für das Quecksilberthermometer ein Zehntel, für das Pyrometer einen vollen Grad.

Die Schwierigkeiten der Versuche lagen darin, dafs die Schmelzen sehr leicht oxydierbar und zum Teil hygroskopisch sind; ferner dafs der Temperaturausgleich innerhalb der Schmelzen, z. B. zwischen Cäsiumdisulfid und Trisulfid, zu wünschen übrig läfst, schliefslich, dafs wir besonders im Anfang der Arbeit genötigt waren, mit sehr kleinen Substanzmengen, etwa 3 g, zu arbeiten. Die Hauptschwierigkeit trat bei den niederen Polysulfiden zutage, deren Gemische zum Teil mit sehr geringer Kristallisationsgeschwindigkeit, zum Teil völlig amorph erstarren.

Eindringen von Wasser und Luft während der Versuche wurde dadurch vermieden, dafs reiner, getrockneter Wasserstoff oder luftfreier, trockener Stickstoff durch den erwähnten seitlichen Ansatz in den Schmelzapparat ein- und durch die Öffnungen des Stopfens ausgeleitet wurde. Bei Temperaturen über 240° kam nur Stickstoff in Frage. Zur Beförderung des Temperaturausgleiches, sowie zur Vermeidung von Unterkühlung werden die erstarrenden Schmelzen so weit als irgend tunlich durchrührt. Unbedingt erforderlich ist es, zur richtigen, jedesmal erst auszuprobierenden Zeit zu impfen.

[1] Die Vereinigung von Schmelze und Schwefel ging aufser bei sehr schwefelarmen Schmelzen glatt von statten; bei diesen tritt die Reaktion unter leichtem Zischen und bisweilen mit geringfügiger Schwefelverdampfung ein. Über die Korrektur der eingetragenen Schwefelmenge vergl. unten.

Der Impfstift hing zwischen den einzelnen Versuchen so, dafs die Impfmasse sich im oberen, mit indifferentem Gas gefüllten Teil des Apparates befand. Wenn auch somit für jeden häufig geprüften Wert der Erstarrungs- und eutektischen Punkte weitgehend Gewähr geleistet werden kann, so war es doch schon wegen der von Versuch zu Versuch durch Eintragen von Schwefel veränderten Masse der Schmelze nicht möglich, die eutektischen Zeiten in einer von Willkür völlig freien Weise zu bestimmen. Ebensowenig erwies sich eine Kontrolle der thermischen Ergebnisse durch Untersuchung von Schliffstücken ausführbar.

Die Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen ist natürlich sehr verschieden und hängt in erster Linie von der Neigung der Schmelzkurve ab. Während z. B. in der Gegend von Pentasulfid viele Werte bis auf 1°, und weniger, genau sind, können nahe dem Disulfid, der steilsten Stelle der Kurve, leicht Fehler von 10 und mehr Grad vorgekommen sein.

Bei der Kritik der Versuche war den einzelnen Punkten ganz verschiedene Wertschätzung beizulegen. So mufsten Punkte, die an den Grenzen amorpher Gebiete nur ungenau bestimmt werden konnten, zugunsten vorhergehender oder nachfolgender verworfen werden. Ferner bedurfte der Prozentgehalt der Schmelzen an Schwefel einer Korrektur, weil es bei oft wochenlanger Dauer einer Serie nicht möglich war, jeden Schwefelverlust durch Verdampfen auszuschliefsen und unter Umständen auch an den oberen Teilen des Rührers, Thermometers oder Impfstiftes haftende Substanz der Durchmischung mit neu eingetragenen Schwefelportionen entzogen blieb. Zur Korrektur der aus der Analyse des Ausgangsmaterials und dem Gewichte des eingetragenen Schwefels berechneten Prozente Schwefel diente die Analyse des Endproduktes der betreffenden Serie. Ein Plus oder Minus an Schwefel wurde dann proportional auf die einzelnen Schwefelportionen verteilt. Auf diese Weise konnte der gegenseitige Anschlufs der verschiedenen Serien befriedigend erreicht werden. Zur Deutung der gefundenen Knick- und Haltepunkte auf den Erstarrungskurven waren Beobachtungen über die Konsistenz der Schmelze, die beim Rühren leicht ermittelt werden konnte, von grofsem Werte, besonders, wenn durch undeutliche oder mangelnde Ausbildung einer der zwei im allgemeinen zu erwartenden Punkte Zweifel entstanden, ob der beobachtete ein Erstarrungs- oder ein eutektischer Punkt war. Von der Verwertung für die definitive tabellarische Zusammenstellung wurden diejenigen

Tabelle 1.

Rubidiumpolysulfide.

Nr.	% Schwefel	Erstarrung in °	Eutekt. Erstarrung in °	Bemerkungen
1	27.45	etwa 420	—	
2	30.21	„ 380	—	
3	32.61	231.5	—	
4	32.84	—	—	Unterkühlung bis 158°
5	32.85	—	199.5	
6	33.03	227	—	
7	33.47	221.5	—	
8	33.69	—	202	
9	33.90	216	—	
10	34.28	—	200	
11	34.46	211.5	—	
12	34.73	—	199	
13	34.84	210.5	—	Mittel: 200°
14	35.03	214	—	
15	35.38	—	198	
16	35.48	212	—	
17	35.60	—	200	
18	35.95	211.5	—	
19	35.96	—	200	
20	35.99	—	200	
21	36.22	—	199	
22	36.42	—	200.5	
23	36.57	195	—	
24	36.97	195	—	
25	37.33	190	—	
26	37.85	185.5	[154]	
27	38.40	—	[155]	
28	38.91	—	147.5	
29	39.40	—	148.5	
30	39.94	—	148.5	
31	40.05	164.5	—	
32	40.47	—	148.5	Mittel: 148.5°
33	40.97	—	150	
34	41.44	[157]	—	
35	41.47	—	148	
36	41.95	—	148.5	
37	42.13	153	—	
38	42.62	157.5	—	
39	43.14	160.4	—	
40	43.46	171.5	159.3	Mittel: 159.5°
41	43.78	185.5	—	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	% Schwefel	Erstarrung in °	Eutekt. Erstarrung in °	Bemerkungen
42	44.03	185	159	
43	44.09	195.5	160	
44	44.42	199	158	Mittel: 159.5°
45	44.74	204.5	159	
46	45.04	211.5	159	
47	45.12	212	—	
48	45.36	215	—	
49	45.44	217.3	—	
50	45.67	222	—	
51	45.78	222.4	—	
52	46.12	227	—	
53	46.52	229	—	
54	46.88	230	—	
55	47.24	230	—	
56	47.74	231	—	
57	48.21	230	—	
58	48.66	228	190	
59	49.11	228	190	
60	49.22	224.5	189.8	
61	50.51	221.0	189.8	
62	51.51	215.0	189.8	
63	51.98	212.5	189.8	Mittel: 189.8°
64	52.59	207.8	190.0	
65	53.05	206.0	190.0	
66	53.30	200	189.8	
67	53.54	200	189.8	
68	53.77	196	189.4	
69	53.97	188	—	
70	54.43	185.5	—	
71	55.29	185.5	—	Mittel: 184.6°
72	56.09	184.5	—	
73a	—	183.0	—	
73b	—	117.5	—	

Resultate ausgeschlossen, die entweder in Vorversuchen unter noch wenig geeigneten Abkühlungs- und Impfbedingungen gefunden worden waren, ferner ein Teil solcher Serien, die durch Differenzen im Prozentgehalt einen gegenseitigen, glatten Anschlufs zu dem vollständigen Diagramm nicht gestatteten, selbst wenn sie in sich zu einer Bestätigung einzelner Teile der Kurve wohl geeignet sind, und schliefslich in ganz seltenen Fällen solche Punkte, die, durch grobe Fehler entstellt, aus einer sonst gut bestätigten Strecke herausfallen.

Tabelle 2.
Cäsiumpolysulfide.

Nr.	% Schwefel	Erstarrung in °	Eutekt. Erstarrung in °	Bemerkungen
1	19.48	etwa 460	—	
2	19.61	410	—	
3	20.43	398	—	
4	21.93	341	—	
5	22.84	—	206	Mittel: 205.5°
6	23.08	—	206	
7	24.43	—	206	
8	24.67	—	204	
9	25.25	[192.5]	—	
10	25.68	amorph	amorph	
11	26.16	"	"	
12	26.76	"	"	
13	26.97	"	"	
14	27.46	"	"	
15	27.73	—	[143]	
16	28.08	—	150	Mittel: 151°
17	28.61	—	151	
18	29.57	—	150	
19	30.56	153	—	
20	31.04	157.5	151	
21	31.47	—	152.5	
22	32.14	158.5	—	
23	32.75	160	—	
24	33.47	185	160.5	Mittel: 159.5°
25	34.22	196	158.5	
26	34.88	204	159.5	
27	35.63	209	—	
28	36.18	209	—	
29	39.04	198.8	—	
30	39.18	197.9	179.8	Mittel: 178°
31	39.66	194.8	177.0	
32	40.15	189.0	—	
33	41.31	184.5	—	
34	41.87	184.5	—	
35	42.44	185.8	—	
36	42.68	183.2	—	
37	42.89	179	—	
38	43.09	178	—	
39	43.30	175	—	
40	44.17	172.8	—	Mittel: 172.8°
41	44.79	172.8	—	
42	45.60	172.8	—	

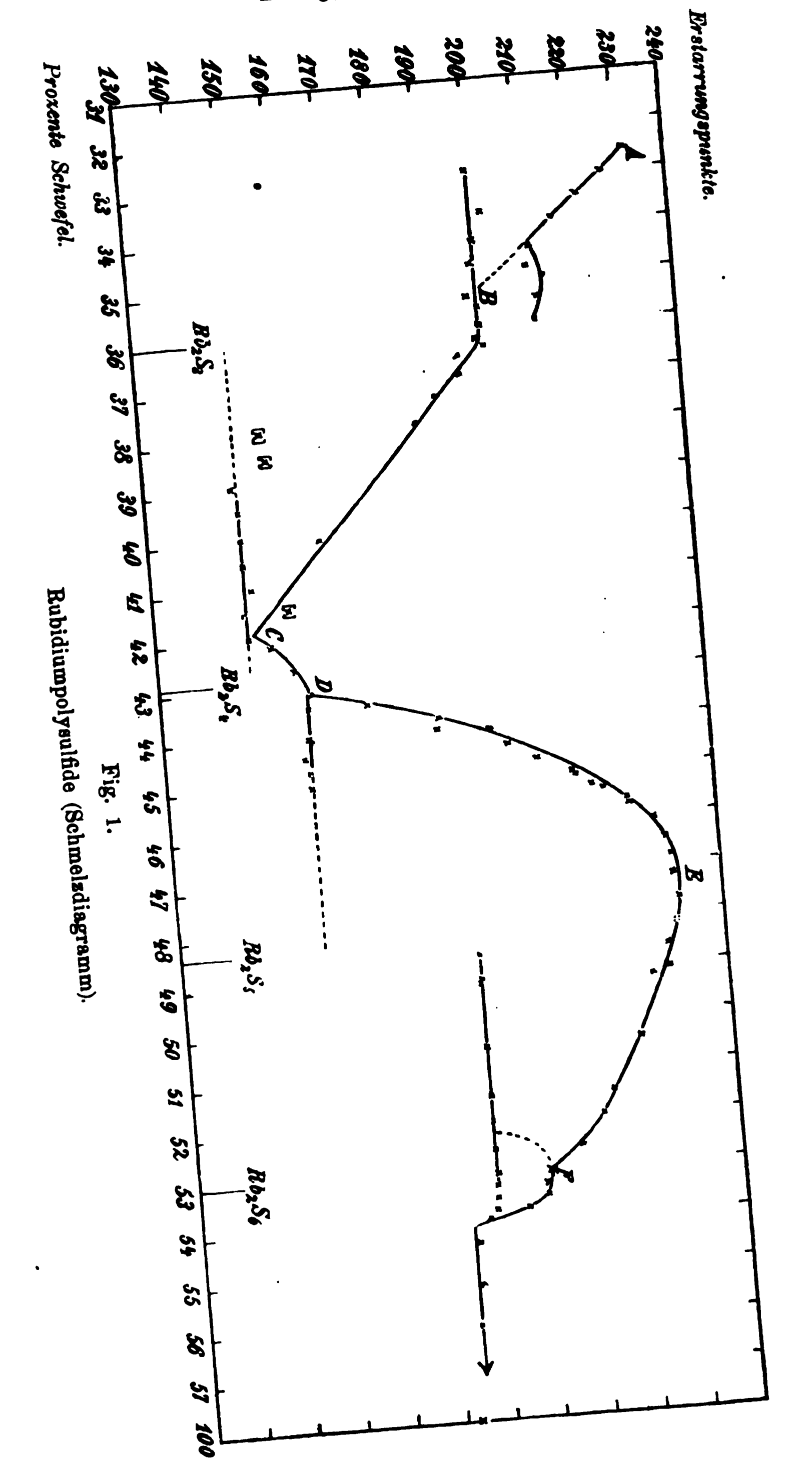


Fig. 1.

Rubidiumpolysulfide (Schmelzdiagramm).

Aus der Kurventafel Fig. 1 ergeben sich für die Rubidiumpolysulfide
ır eutektische Horizontalen: eine solche zwischen Di- und Tri-
lfid bei 200°, eine zweite zwischen Tri- und Tetrasulfid bei 148.5°,
ıe dritte zwischen Tetra- und Pentasulfid bei 159.5° und eine
zte zwischen Penta- und Hexasulfid bei 189.8°. Ein ausgeprägtes
ıximum beobachtet man in *E* für das Pentasulfid, das dem-
ch thermisch der beständigste der vorliegenden Körper ist. Für
› Existenz des Tetrasulfids spricht aufser dem Wechsel der eutek-
chen Horizontalen zwischen 42 und 43 % die mit dem Penta-
lfidast einen deutlichen Winkel bildende Kurve *CD*. Die Aus-
dung eines Maximums ist dadurch verhindert, dafs der Stoff
terhalb seines Schmelzpunktes zerfällt. Ein ebensolches verdecktes
ıximum findet man für Trisulfid und Hexasulfid. Die Be-
mmungen in der Gegend des Trisulfids erforderten besonders
hlreiche Belege, weil sich hier die erwähnte Kristallisationsträg-
it geltend macht und zwischen Di- und Trisulfid vollkommen
ıorphes Erstarren eintritt. Beim Trisulfid beobachtet man, je
chdem man die Impfbedingungen glücklich getroffen hat, Er-
ırrungspunkte, die für ein und dieselbe Schmelze über 10° aus-
ıanderliegen. Man könnte vielleicht denken, dafs in dem einen
.lle Punkte eines Trisulfidmaximums, in dem anderen solche eines
rdeckten Maximums zur Beobachtung gelangen. Zwischen Tri-
fid und Disulfid steigt der Erstarrungspunkt um etwa 200°. Es
fsen sich nur die ersten und die letzten Punkte (diese pyrometrisch)
tlegen.[1] Wir können daher nicht mit Bestimmtheit behaupten,
zwischen diesen beiden Verbindungen noch eine dritte existiert,
er ob etwa zwischen den zugehörigen Temperaturen eine poly-
ırphe Umwandlung des Disulfids stattfindet. Für einen ausgezeich-
ten Punkt in diesem Gebiete spricht die schwache Neigung des
tersten Stückes *AB* der Verbindungskurve, die notwendiger-
ise, um den Anschlufs an die hohen Werte zu erreichen, bei
ıem mittleren Prozentgehalte durch einen Knick unterbrochen sein
ıfs. Eines der mittleren Gemische mit 32.84 % Schwefel konnte
ıt nach enormer Unterkühlung bei 158° zur Kristallisation ge-
ıcht werden. Rubidiumhexasulfid ist durch ein verdecktes
ıximum zwischen 53 und 54 % Schwefel charakterisiert. Un-
ttelbar hinter dem Hexasulfid, bei 54.1 %, hört die Mischbarkeit
r Sulfidschmelzen mit Schwefel auf. Man erhält eine fünfte Hori-
ntale bei 185°, die den Erstarrungspunkt eines mit Schwefel ge-

[1] Zwischen diesen liegt ein Gebiet amorpher Erstarrung.

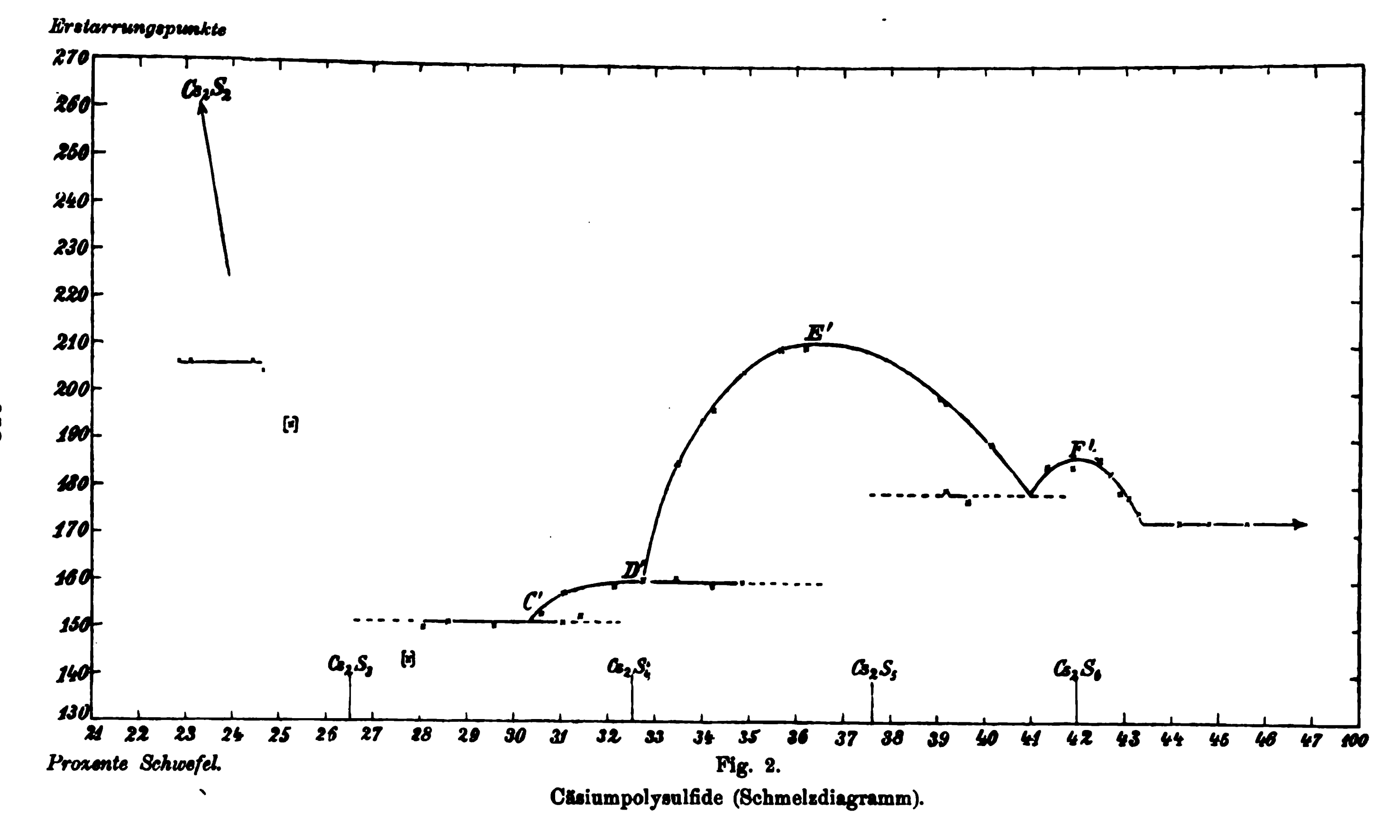


Fig. 2.
Cäsiumpolysulfide (Schmelzdiagramm).

sättigten Hexasulfids angibt. Es wurde dies aufs beste bestätigt, als mit etwa 4 g, d. h. der gleichen Menge Schwefel, wie bereits Substanz vorhanden war, durchmischt und sowohl für den oberen Teil der Schmelze, wie für den unteren die Erstarrungskurve aufgenommen wurde. Für den unteren Teil war der Wert innerhalb eines Prozentes der gleiche geblieben, die Schmelze war also bereits vorher gesättigt. Andererseits löst auch geschmolzener Schwefel kein Polysulfid auf, wie die rein gelbe Farbe der nach dem Erstarren scharf abgegrenzten oberen Schicht und noch schlagender ihr Erstarrungspunkt 117.5° bewies.

In der Cäsiumpolysulfidkurve ist bemerkenswert die bessere Ausbildung des Hexasulfidmaximums und die Ausdehnung der amorphen Gebiete bei Trisulfid, so dafs man zu dessen Identifizierung lediglich auf den Wechsel der eutektischen Horizontalen 205.5° und 151° angewiesen ist. Die Richtung, in der die Kurve möglicherweise zwischen Di- und Trisulfid verläuft, läfst sich aus den pyrometrisch ermittelten Werten über 300° ableiten. In der Kurventafel ist sie durch einen Pfeil bezeichnet. Die Sättigung von Cäsiumhexasulfid mit Schwefel ist bei 43.3 % Schwefel erreicht; darüber hinaus wird, wie ein besonderer Versuch bewies, auch bei sehr grofsem Schwefelüberschufs weder Schwefel aufgenommen, noch ist dieser imstande, Hexasulfid zu lösen. Ebensowenig, wie beim Rubidium findet sich irgendwo eine Andeutung, dafs aufser den genannten noch andere Polysulfide stabiler Existenz vorhanden sind.

Einen Vergleich zwischen den Rubidium- und Cäsiumpolysulfiden gestattet die Tabelle 3, aus der hervorgeht, dafs die Schmelzpunkte in beiden Reihen in inversem Sinne von der Zusammensetzung

Tabelle 3.

Schmelzpunktsvergleich.

Verbindungen u. Eutektika	Rubidium	Cäsium	Differenz
Disulfid	etwa 420°	etwa 460°	+40°
Eutektikum $_{2,3}$	200	205.5	+5.5
Trisulfid	213	217 (interpoliert)	[+4]
Eutektikum $_{3,4}$	148.5	151	+2.5
Tetrasulfid	>160	>160	—
Eutektikum $_{4,5}$	159.5	159.5	±0
Pentasulfid	231	210	−21
Eutektikum $_{5,6}$	189.8	178	−11.8
Hexasulfid	201	186	−15
Gesättigte Lösung	184.6	172.8	−11.8

abhängen, je nachdem es sich um höher oder niedriger molekulare Verbindungen handelt, ein Ergebnis, das auch für manche andere physikalische Daten, z. B. die Löslichkeit der Alkalimetallverbindungen gilt.

Die Farbe der Polysulfidschmelzen ist in beiden Fällen die gleiche: Die Disulfide sind rot; von Trisulfid bis zur gesättigten Hexasulfidlösung vertieft sich die Farbe von gelb über rot bis auf braunrot.

Das Gesamtergebnis stellt sich für unseren Fall dar als eine vollkommene Beweisführung für die seit altersher angenommene Zusammensetzung der Alkalimetallpolysulfide mit der Ergänzung, dafs die Absättigung mit Schwefel erst beim Hexasulfid erreicht ist, und dafs thermostabile Schwefelverbindungen von der Formel M_2S_n, worin *n* eine gebrochene Zahl bedeutet, nicht existieren.[1] Der erste Punkt korrespondiert mit den KÜSTERschen Beobachtungen über die Löslichkeit von Schwefel in Natronlauge, — KÜSTER fand bei gewissen Konzentrationen den Wert von 5 Atomen überschritten — steht dagegen nicht in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Kaliumpentasulfids, das, wie BERZELIUS fand, durch Zusammenschmelzen mit Schwefel nicht höher sulfuriert werden konnte.

Die vorliegende Arbeit wurde teils im chemischen Institute der Universität Göttingen, teils im chemischen Laboratorium der Bergakademie Clausthal ausgeführt.

Bei den letzten Versuchen unterstützte uns Herr F. KAUFMANN, wofür wir ihm unsern besten Dank aussprechen möchten.

[1] Die Existenzmöglichkeit solcher Verbindungen unter anderen Bedingungen kann natürlich nicht in Abrede gestellt werden, ebensowenig, wie die von Hepta- und Enneasulfiden, für welche besonders Beispiele aus der Ammoniumreihe vorliegen.

Clausthal, Chem. Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1906.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XXI.

Über Gold-Zinklegierungen.

Von

RUDOLF VOGEL.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Über die Konstitution der Gold-Zinklegierungen ist bis jetzt nur wenig bekannt; insbesondere liegt eine Untersuchung der Frage, ob Gold und Zink beim Zusammenschmelzen chemische Verbindungen eingehen, noch nicht vor. Es wurde daher in dieser Arbeit versucht, an der Hand eines Zustandsdiagrammes und einer mikroskopischen Untersuchung der Struktur über das Verhalten von Gold und Zink in dieser Hinsicht Aufschlufs zu geben.

Den Verlauf der Schmelzkurve für Legierungen mit 0—16 Gewichtsprozenten Gold haben bereits HEYCOCK und NEVILLE[1] ermittelt, welche fanden, dafs schon ein Zusatz von 0.29 % Gold zu geschmolzenem Zink eine deutlich wahrnehmbare Erhöhung des Schmelzpunktes um 1° bewirkt. Die Schmelzkurve steigt zunächst nur langsam, von 11 % Gold ab jedoch rascher, so dafs bei dieser Konzentration ein Knick entsteht, an den sich eine eutektische Horizontale anschliefst. Das untersuchte Stück der Schmelzkurve zeigt genau dieselben Verhältnisse wie das entsprechende auf der zinkreichen Seite der von HEYCOCK und NEVILLE vollständig ausgearbeiteten Schmelzkurve der Silber-Zinklegierungen. Zur Erklärung ihrer Beobachtungen haben die Verfasser auf die Möglichkeit eines Isomorphismus zwischen Zink und Silber, bzw. zwischen Zink und

[1] „The freezing points of alloys, containing zinc and another metal", *Journ. Chem. Soc.* 71 (1897), 419.

einer Silber-Zinkverbindung hingewiesen, eine Auffassung, welche bei der erwähnten Analogie auch auf die Gold-Zinklegierungen Anwendung finden könnte.

Die bei den früheren Arbeiten über Gold-Blei- und Gold-Zinnlegierungen benützte Versuchsanordnung[1] erwies sich hier wegen der leichten Oxydierbarkeit von Zink, besonders bei höheren Temperaturen, als ungeeignet. In einer Reihe von Vorversuchen stellte es sich heraus, dafs durch gleichzeitiges Erhitzen beider Metalle im Tiegel bei Zutritt von Luft eine genügende Mischung nicht erzielt werden konnte, indem sich das Zink mit einer Oxydhaut überzog, welche ein inniges Zusammenschmelzen verhinderte. Hierzu tritt noch der Umstand, dafs sich geringe Mengen von Gold in geschmolzenem Zink viel langsamer lösen als in Blei und Zinn. Bei stärkerem Erhitzen von Metallgemengen, deren Goldgehalt etwa 30 % überschritt, erfolgte die Mischung plötzlich und unter heftiger Reaktion. Die hierbei auftretende Wärmemenge war so grofs, dafs ein Teil des Zinks verdampfte und sich an der Luft entzündete. War die Vereinigung der Metalle einmal erfolgt, so machte sich ein weiterer Abbrand von Zink bei Legierungen mit überwiegendem Goldgehalte nicht mehr bemerkbar. Die letztere Erscheinung haben übrigens auch Heycock und Neville bei der Herstellung der silberreichen Silber-Zinklegierungen beobachtet.

Um mit Hilfe der thermischen Analyse zuverlässige Resultate zu erhalten, war aber die Beseitigung der beschriebenen Übelstände Vorbedingung; eine eingehende Beschreibung der angewandten Arbeitsmethode, welche diesen Ansprüchen genügt, erscheint daher angebracht.

Die Menge der Metallgemische betrug wie früher bei allen Versuchen 20 g. In einem kleinen englischen Tiegel, der in geeigneter Weise gegen zu rasche Abkühlung geschützt war, wurde zunächst das Zink für sich mit Hilfe eines Gebläses erhitzt, während ein in den Tiegel eingeleiteter Kohlensäurestrom die Oxydation verhinderte. Sobald das Zink zu schmelzen begann, wurde die Luftzufuhr des Gebläses vermindert, so dafs eine wenig heifse, reduzierende Flamme den Tiegel umspülte. Die abgewogene Goldmenge wurde hierauf in Form von 1 mm starkem Draht unter häufigem Umrühren ganz allmählich eingetragen. Nach Beendigung dieses Prozesses, während dessen die Temperatur der Schmelze be-

---

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **45**, 11 und **46**, 60.

deutend stieg, wurde das Thermoelement eingeführt, der Kohlensäurestrom abgestellt und die Oberfläche der Schmelze mit einer 1—2 cm hohen Schicht feingepulverter Holzkohle bedeckt. Je nach Bedarf konnte nun die Temperatur mittels des Gebläses noch gesteigert werden. Unter Anwendung dieses Verfahrens gelang es, die heftige Reaktion bei der plötzlichen Vereinigung von Gold und Zink nach Belieben abzuschwächen und den Abbrand von Zink zu verhindern. Die erhaltenen Reguli hatten metallisch glänzende Oberflächen. Ihre Zusammensetzung stimmte, wie sich aus verschiedenen Analysen[1] ergab, mit den abgewogenen Mengenverhältnissen innerhalb weniger Zehntelprozente überein. Um die stellenweise nicht sehr ausgeprägten thermischen Erscheinungen beim Erstarren der Schmelzen deutlicher hervortreten zu lassen, wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit durch Verbesserung der Schutzvorrichtungen so weit verlangsamt, dafs die Temperatur zwischen 700 und 800° innerhalb 10 Sekunden nur um etwa 4° fiel. Mit steigendem Goldgehalt wurden die Legierungen auf 500—1100° erhitzt und ihre Abkühlungskurven meist zwei- bis dreimal[2] von diesen Temperaturen ab bis 300 resp. 600° aufgenommen. Endlich sei noch bemerkt, dafs die von Mönkemeyer[3] thermisch nachgewiesene Umwandlung des Zinks bei 321° in dieser Arbeit keine Berücksichtigung fand.

I. Zustandsdiagramm.

In Tabelle 1 sind die Resultate der Abkühlungsversuche unter Angabe der Zusammensetzung der Legierungen, ausgedrückt in Gewichts- und Atomprozenten,[4] zusammengefafst. Man findet hier zunächst ein Verzeichnis derjenigen Temperaturen, bei denen die Ausscheidung einer Kristallart beginnt. Für solche Legierungen, deren Kristallisation innerhalb eines Temperaturintervalles verläuft, sind aufserdem die Endtemperaturen der Kristallisation mit angeführt. Die folgende Spalte enthält die Temperaturen der eutektischen Kristallisation nebst den beobachteten Kristallisationszeiten in Sekunden. Alle Temperaturangaben in dieser Tabelle beziehen sich auf die Skala des Luftthermometers.

---

[1] Vergl. S. 324—325.

[2] In Tabelle 1 mit * bezeichnet.

[3] *Z. anorg. Chem.* **43**, 182.

[4] Atomgewichte Au = 197.2, Zn = 65.4.

Tabelle 1.

Zinkgehalt der Legierungen		Ausscheidung einer Kristallart		Eutektische Kristallisation	
Gewichts-%	Atom-%	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Temperatur	Zeit
0	0	1064° (Smp. von Gold, Kristallisationszeit 120″)			
*5.00	13.70	862	782	—	—
7.50	19.65	798	738	—	—
10.00	25.09	746	702	—	—
*12.50	30.11	704	673	—	—
13.50	32.01	676	—	672	80
14.00	32.92	—	—	670	130
*15.00	34.73	686	—	762	30
17.50	39.01	708	680	—	—
20.00	42.98	726	705	—	—
*25.00	50.13	744 (Smp. d. Verb. AuZn, Kristallisationsz. 150″)			
28.00	53.98	732	696	—	—
30.00	56.37	720	665	—	—
*32.50	59.21	689	—	651	50
*35.50	62.33	1) 561 (Smp. d. Verb. Au_3Zn_5, Kristallisationsz. 130″)			
*40.00	66.78	650	645	—	—
*45.00	71.16	648	638	—	—
*50.00	75.10	641	626	—	—
*55.00	78.67	628	595	—	—
*60.00	81.91	610	535	—	—
*65.00	84.87	686	—	490	25
*70.00	87.59	556	—	490	45
*72.50	88.90	545	—	486	55
*75.00	90.01	510	—	490; 438	45; 30
*80.00	92.39	480	—	438	80
*85.00	94.45	455	—	438	60
88.50	95.90	438	—	438	80
*90.00	96.44	437	432	—	—
*95.00	98.28	426	420	—	—
100.00	100.00	419 (Smp. v. Zink, Kristallisationszeit 300″)			

Das auf Grund dieser Bestimmungen entworfene Zustandsdiagramm der Gold-Zinklegierungen ist in Figur 1 wiedergegeben. Die Schmelzkurve setzt sich aus 6 Ästen *AB*, *BC*, *CD*, *DE*, *EF*, *FG* zusammen und weist folgende charakteristische Punkte auf: einen eutektischen Punkt *B* bei 14 % Zink, ein Maximum *C* bei 25 %, sowie 3 Knicke *D*, *E* und *F* bei 35, 77 und 88.5 % Zink. Zu den Punkten *B*, *D*, *E* und *F* gehören die eutektischen Horizontalen *bb'*, *dD*, *eE* und *fF*. Die Zeitdauer der eutektischen Kristalli-

Zn

Gebiet des Flüssigen

Mischkristalle (Au+Zn)

gesättigte Mischkristalle b und b'

Mischkristalle (AuZn+Au)

Mischkristalle (AuZn+Zn)

gesättigte Mischkristalle d+Au_3Zn_5

Mischkristalle (Au_3Zn_5+Zn)

gesättigte Mischkristalle e + $AuZn_8$

$AuZn_8$+ges. Misch-Kristalle F'

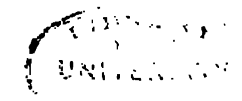
Misch-Kristalle(Zn+Au)

Gewichtsprocente Zink

Atomprocente Zink

AuZn Au_3Zn_5 $AuZn_8$

Fig. 1. Zustandsdiagramm der Gold-Zinklegierungen.



sation ist nach Mafsgabe der in Tabelle 1 enthaltenen Werte durch Senkrechte von entsprechender Länge (1 mm = 10 Sekunden) angedeutet. Das Ende der Kristallisation solcher Schmelzen, aus denen sich nur Mischkristalle abscheiden, wird durch die unterhalb der Schmelzkurve verlaufenden Kurvenäste *Ab*, *b' C*, *Cd*, *De*, *F' f' G* bestimmt. Dieselben geben gleichzeitig die Zusammensetzung der Mischkristalle an, welche sich bei korrespondierenden Temperaturen auf der Schmelzkurve im Gleichgewicht befinden.

Dem Maximum *C* auf der Schmelzkurve entspricht eine chemische Verbindung zwischen Gold und Zink. Da dieselbe sowohl gold- als auch zinkhaltige Mischkristalle bildet, so wurde zur Ermittelung ihrer Zusammensetzung folgendermafsen verfahren.

1. In vergröfsertem Mafsstabe wurden die Anfangs- und Endtemperaturen der Kristallisation in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dargestellt, die Punkte der Endtemperaturen durch Gerade, welche den Linien *Cb'* und *Cd* in Figur 1 entsprechen, verbunden und die Schnittpunkte dieser Linien mit der Schmelzkurve *BCD* ermittelt; die Schnittpunkte liegen bei 24.5 % bzw. 25.0 % Zink.

2. Wurde durch Interpolation auf der Schmelzkurve das Maximum derselben bei 25.0 ± 1 % Zink gefunden. Das Mittel aus diesen Werten beträgt 24.8 % und stimmt sehr nahe überein mit dem theoretischen Zinkgehalt von 24.9 % einer chemischen Verbindung von der Formel AuZn. Zur Kontrolle wurde eine Legierung mit 25.00 % eingewogenem Zink nach Ausführung mehrerer Abkühlungsversuche analysiert, wobei sich ein Goldgehalt von 75.30 % ergab; der durch Abbrand entstandene Zinkverlust beträgt also nicht mehr als 0.3 %.

Wie bereits erwähnt kristallisiert die Verbindung AuZn aus den Schmelzen, die Gold oder Zink im Überschufs enthalten, nicht als solche, sondern reagiert mit der Lösung unter Bildung gold- bzw. zinkhaltiger Mischkristalle. Betrachten wir zunächst das Gebiet der goldreicheren Legierungen zwischen 0—25 % Zink. Die Abkühlungskurven weisen hier mit Ausnahme der zwischen 12.5 und 16 % Zink erhaltenen keine eutektischen Haltepunkte, sondern deutlich ausgeprägte Kristallisationsintervalle auf. In Übereinstimmung mit diesem Befunde zeigt die mikroskopische Untersuchung der Struktur, dafs die Konglomerate aus einer einzigen Kristallart bestehen. Beträgt jedoch der Zinkgehalt mehr als 12.5 % und weniger als 16 %, so enthalten die Legierungen aufserdem das sekundär

ausgeschiedene Eutektikum *B*. Ferner wird die zum Punkt *B* gehörige eutektische Horizontale von den Kurvenstücken *Ab* und *Cb'* ebenfalls bei 12.5 bzw. 16 % Zink geschnitten. Hieraus ergibt sich übereinstimmend der Zinkgehalt der gesättigten Mischkristalle *b* und *b'* zu 12.5 % und 16 %. Die Legierungen mit 0—25 % Zink bilden also zwei durch die Lücke *bb'* getrennte Reihen von Mischkristallen. Innerhalb des Konzentrationsgebietes *bb'* (von 12.5 %—16 % Zink) zerfällt die restierende Schmelze bei 670° in ein eutektisches Gemenge der beiden gesättigten Mischkristalle *b* und *b'*.

Diejenigen Schmelzen, welche mehr Zink enthalten als der reinen Verbindung AuZn entspricht, kristallisieren den Abkühlungskurven zufolge bis zu einem Zinkgehalt von 31 % ebenfalls innerhalb eines Temperaturintervalles. Da gleichzeitig die Struktur der erhaltenen Konglomerate eine völlig homogene ist, so müssen die Legierungen zwischen 25 und 31 % Zink aus einer Reihe von Mischkristallen mit höherem Zinkgehalt als der der reinen Verbindung AuZn bestehen. Der gesättigte Mischkristall dieser Reihe enthält 31 % Zink.

Eine Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *D*, welcher der Formel Au_3Zn_5 mit 35.59 % Zink entspricht, kristallisiert wie ein chemisch homogener Stoff und das entstandene Kristallkonglomerat besitzt eine völlig homogene Struktur. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daſs bei dieser Konzentration das Kristallisationsintervall, innerhalb dessen die folgenden zinkreicheren Schmelzen erstarren, gleich Null wird. Endlich wurde durch Analyse die Zusammensetzung der Legierung *D* kontrolliert; ihre Synthese lieſs 64.50 % Gold erwarten, während bei der Analyse 64.55 % gefunden wurde. Die Formel Au_3Zn_5 erfordert aber, wie schon erwähnt, 35.59 % Zink bzw. 64.41 % Gold.

Nach den Abkühlungskurven müssen sich zwischen den Kurvenästen *DE* und *De* des Schmelzdiagrammes nur Mischkristalle ausscheiden. Statt dessen sieht man auf den Schliffflächen der betreffenden Reguli primär ausgeschiedene Kristalle, umgeben von einem zweiten, in geringerer Menge vorhandenen Strukturelement (vergl. Tafel I, Fig. 4). Um die Frage zu entscheiden, ob letzteres als ein Eutektikum oder als Kristallisationsrest, der bei der Bildung von Mischkristallen wegen zu schneller Abkühlung zurückbleibt, aufzufassen ist, wurde eine Legierung mit 45 % Zink, deren Struktur das in Fig. 4 abgebildete Aussehen zeigte, während einer Stunde durch ihr Kristallisationsintervall zwischen 648 und 638° geführt.

Die Struktur hatte sich jetzt vollkommen verändert. Das zwischen den grofsen Kristallen sichtbare Strukturelement war völlig verschwunden und die Schliffläche ganz gleichmäfsig homogen. Da die übrigen Legierungen zwischen 35 und 60 % Zink dieser umständlichen Behandlung nicht unterworfen wurden, so stellt die Linie *De* keine Gleichgewichtskurve dar und die Konzentration des gesättigten Mischkristalls *e* ist zu goldreich ausgefallen.[1]

Bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen *eE* setzen sich gesättigte Mischkristalle *e* mit der restierenden Schmelze, deren Konzentration dem Punkte *E* entspricht, in eine dritte Gold-Zinkverbindung um. Ihre Zusammensetzung läfst sich folgendermafsen ermitteln.[2]

1. Die Kristallisationsdauer auf der eutektischen Horizontalen *eE* hat ihr Maximum bei 72.5 ± 1 % Zink.

2. Die Kristallisationsdauer bei der Temperatur von *fF* wird zufolge Extrapolation der zwischen 72 und 90 % Zink beobachteten Kristallisationszeiten bei 73.0 % gleich Null. Aus der Abkühlungskurve einer Legierung mit 72.5 % Zink ist ersichtlich, dafs in der Tat eine Ausscheidung bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen *fF* nicht mehr stattfindet. Da gleichzeitig bei 72.5 % während der Kristallisation der Schmelze die gröfste Wärmemenge frei wird, so mufs hier der gesättigte Mischkristall *e* von der Lösung vollständig unter Bildung der reinen Verbindung aufgezehrt werden. Als Mittel aus den obigen Werten erhält man für die Zusammensetzung der Verbindung 72.75 % Zink, während ein Zinkgehalt von 72.62 % der Formel $AuZn_8$ entspricht. Verbindungen von der Formel $AuZn_7$ und $AuZn_9$ würden 69.89 bzw. 74.90 % Zink erfordern.

Längs des Kurvenastes *EF* scheidet sich die Verbindung $AuZn_8$ primär aus der Lösung ab. Wenn die Temperatur bis auf 438° gesunken ist, so wird das Gleichgewicht wiederum nonvariant, indem sich die Schmelze von der Zusammensetzung *F* mit der primär ausgeschiedenen Verbindung $AuZn_8$ in eine neue Phase, den gesättigten Mischkristall *F'* umsetzt. Da sich auf den Abkühlungskurven an die Haltepunkte zwischen *f* und *F* von *F'* ab Kristallisationsinter-

[1] Vergl. Levin u. Tammann, „Über Mangan-Eisenlegierungen", *Z. anorg. Chem.* **47**, 136. — Hüttner und Tammann, „Über die Legierungen des Antimons und Wismuts", *Z. anorg. Chem.* **44**, 131.

[2] Vergl. Tammann, „Über die Ermittelung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse", *Z. anorg. Chem.* **37**, 303.

valle anschliefsen und von F bis G nur solche vorhanden sind, so müssen die Legierungen zwischen F' und G als eine von der Verbindung $AuZn_8$ durch die Lücke $f\ F'$ getrennte Reihe von Mischkristallen aufgefafst werden, die vom reinen Zink ausgehend bei dem gesättigten Mischkristall F' endigt. Herr Prof. TAMMANN hat kürzlich gezeigt, dafs unter solchen Verhältnissen die Konzentration des gesättigten Mischkristalls durch die maximale Zeitdauer der Haltepunkte gegeben ist. Wegen der Kleinheit der Kristallisationsintervalle konnte im vorliegenden Fall der Zeitpunkt, in dem der Haltepunkt auf der Abkühlungskurve in das Intervall übergeht, und infolgedessen auch die maximale Haltezeit nur annähernd bestimmt werden; dieselbe liegt bei etwa 81 % Zink.

Tabelle 2.

Zinkgehalt der Legierungen:	80 %	85 %	88.5 %	90 %	95 %
Länge des Intervalls:	3°	7°	8°	9°	7°

Trägt man die zwischen F' und G beobachteten Kristallisationsintervalle, deren Werte aus Tabelle 2 zu ersehen sind, von der Kurve $F'FG$ aus ab, so erhält man die Punkte der Kurve $F'f'G$, welche das Ende der Kristallisation bezeichnet. In Anbetracht des Umstandes, dafs die Struktur der Kristallkonglomerate zwischen 80 und 100 % Zink nicht vollständig homogen war, kann die Linie $F'f'G$ wohl nicht als Gleichgewichtskurve gelten, ihr Schnittpunkt mit $f\ F$ fällt daher nicht genau mit dem Maximum der Haltezeit zusammen, was theoretisch der Fall sein müfste.

In dem vorstehend beschriebenen Schmelzdiagramm der Goldzinklegierungen hat man 16 Zustandsfelder zu unterscheiden, welche unter Angabe der auf ihnen im Gleichgewicht befindlichen Kristallarten in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

(S. Tabelle 3, S. 328.)

Oberhalb der Schmelzkurve $ABCDEFG$ bilden alle Goldzinklegierungen eine homogene Flüssigkeit. Sinkt die Temperatur unter diese Grenze, so gelangt man zu einer Reihe von Gebieten, in denen ein Gleichgewicht herrscht zwischen Schmelze und einer Kristallart. Bei noch tieferen Temperaturen sind die Legierungen völlig kristallisiert.

Tabelle 3.

Zustandsfelder.

I. Gebiet des Flüssigen: nach unten begrenzt durch die Schmelzkurve *ABCDEFG*.

II. Gebiete mit einer Kristallart + Schmelze:

ABb	Mischkristalle *Ab* (Au + Zn)
BCb'	„ *Cb'* (AuZn + Au)
CDd	„ *Cd* (AuZn + Zn)
DEe	„ *De* (Au_3Zn_5 + Zn)
E'EFf	$AuZn_8$
F'FGf'	Mischkristalle *F'G* (Zn + Au)

III. Gebiete mit einer Kristallart:

Abhg	Mischkristalle *Ab* (Au + Zn)
b'Clk	„ *Cb'* (AuZn + Au)
Cdml	„ *Cd* (AuZn + Zn)
Deon	„ *De* (Au_3Zn_5 + Zn)
F'Grq	„ *F'G* (Zn + Au)

IV. Gebiete mit zwei Kristallarten:

bb'kh	Gesättigte Mischkristalle *b* und *b'*
dDnm	„ „ *d* + Au_3Zn_5
eE'po	„ „ *e* + $AuZn_8$
fF'qp	„ „ *F'* + $AuZn_8$

II. Die Struktur der Legierungen.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur werden die aus dem Zustandsdiagramm gezogenen Folgerungen bestätigt. Da die Struktur der Goldzinklegierungen nach dem Anschleifen der Reguli durchweg nur sehr undeutlich zu erkennen war, so wurden die Schliffflächen, um die Kontraste zwischen den einzelnen Strukturelementen deutlicher hervortreten zu lassen, geätzt und zwar je nach der Zusammensetzung der Legierungen mit Königswasser (zwischen 0—30 % Zink) oder mit Salpetersäure (zwischen 30—100 %). Bei überwiegendem Goldgehalt erwies es sich als zweckmäfsig, die Schliffe durch längere Einwirkung von Königswasser zu überätzen und vorsichtig nachzuschleifen, worauf die Struktur sehr schön und deutlich zum Vorschein kam. Dagegen traten die Kontraste in der Struktur der zinkreicheren Legierungen am besten hervor, wenn die Reguli nur auf kurze Zeit in die konzentrierte Ätzflüssigkeit eingetaucht und sofort abgespült wurden.

Von 0—12 und von 16—25 % Zink müssen die Legierungen dem Zustandsdiagramm zufolge nur aus einer Kristallart bestehen. nämlich aus zinkhaltigen Goldkristallen (zwischen 0—12 %) und goldhaltigen Kristallen der Verbindung AuZn (zwischen 16 u. 25 %). In der Tat besitzen die Schliffflächen der Reguli in diesem Gebiet das völlig homogene Aussehen, welches für Konglomerate, die aus Mischkristallen bestehen, charakteristisch ist. Königswasser greift die Schliffflächen ziemlich gleichmäſsig an und es wird hierbei an manchen Stellen eine durch feine Linien angedeutete polygonale Zeichnung sichtbar.

Legierungen, deren Zinkgehalt 12—16 % beträgt, weisen dagegen entsprechend der Mischungslücke *b b'* (vergl. Fig. 1) ein charakteristisch eutektisches Gefüge auf; im Eutektikum eingebettet liegen primär ausgeschiedene gesättigte Mischkristalle, welche zwischen 12—14 % der Reihe *A b*, von 14—16 % Zink der Reihe *C b'* angehören. Das Aussehen der Struktur in dem Gebiete der Mischungslücke *b b'* wird durch Fig. 1 u. 2 (Tafel I) veranschaulicht. In Fig. 1 sieht man hellgefärbte Massen des gesättigten Mischkristalls *b*; dazwischen befindet sich ein Eutektikum von schöner lamellenartiger Struktur, bestehend aus hellgefärbten Lamellen des gesättigten Mischkristalls *b* und dunkler geätzten Partien, welche dem gesättigten Mischkristall *b'* entsprechen. Den letzteren findet man auf Fig. 2 primär ausgeschieden in Form von dunkel geätzten, teils abgerundeten, teils länglichen Kristallen, umgeben von einem helleren Eutektikum; dasselbe setzt sich, ebenso wie das vorher beschriebene aus den beiden gesättigten Mischkristallen *b* und *b'* in lamellarer Anordnung zusammen.

Die aus zinkreicheren Mischkristallen der Verbindung AuZn bestehenden Konglomerate zwischen 25 und 31 % Zink sind vollständig homogen. Bei der Betrachtung der Schliffflächen ist auch nach dem Ätzen mit Königswasser keinerlei Andeutung eines kristallinischen Gefüges wahrzunehmen.

Fig. 3 gibt das Aussehen der Struktur in dem folgenden Konzentrationsgebiet von 31—35 % Zink wieder. Man bemerkt eine Menge heller, verzweigter Kristalle, deren Zusammensetzung dem gesättigten Mischkristall *d* der Reihe *C d* entspricht, umgeben von der dunkler geätzten, sekundär ausgeschiedenen Verbindung Au_3Zn_5. Die einzeln über die Abbildung zerstreuten dunklen Flecke sind Lücken, welche während des Schleifens durch Ausbrechen einzelner Teile der äuſserst spröden Verbindung Au_3Zn_5 entstanden.

Die Struktur der Legierungen von 35—61 % Zink ändert sich, wie bereits früher erwähnt, je nachdem man die Schmelze schneller oder langsamer erkalten läfst. Bei schnellerer Abkühlung der Legierungen hatte die Struktur in diesem Gebiet das in Fig. 4 abgebildete abnorme Aussehen. Die grofsen zinkhaltigen Mischkristalle der Verbindung Au_3Zn_5 sind getrennt durch stärker geätzte zinkreichere Partien, welche, wenn man für genügend langsame Kristallisation Sorge trägt, vollkommen verschwinden.

Von 61 % Zink ab tritt in den Legierungen die sekundär abgeschiedene Verbindung $AuZn_8$ auf. Fig. 5 läfst deutlich die zahlreichen kleinen Kristalle dieser Verbindung erkennen. Die helleren, reihenförmig gelagerten Kristallreste gehören dem gesättigten Mischkristall *e* an, welcher von der Schmelze zum Teil unter Bildung der Verbindung $AuZn_8$ aufgezehrt worden ist.

Die Verbindung $AuZn_8$ findet man auf den Schliffen von 76 bis 88.5 % Zink als primäre Ausscheidung (vergl. Fig. 6). Ihre hellglänzenden dendritisch angeordneten Kristalle sind umlagert von einem weniger hellen Strukturelement, in dem wir wohl goldreichere Mischkristalle der Reihe *F' G* zu erblicken haben, welche ihrerseits wieder von den am dunkelsten geätzten zinkreichsten Mischkristallen umgeben werden.

Die Legierungen von 88.5—100 % Zink endlich bestehen aus Konglomeraten von Mischkristallen der Reihe *F' G*. Bei schnellerer Abkühlung ist die Struktur der Reguli nicht vollkommen homogen, denn es kommen beim Ätzen verwaschene, in der Mitte helle und nach dem Rande zu dunkler geätzte Kristalle zum Vorschein, deren Goldgehalt von der Mitte aus abnimmt.

Die Eigenschaften der reinen Metalle Gold und Zink erleiden in den Legierungen teilweise beträchtliche Veränderungen. Die goldreichen, gelbgrün gefärbten Legierungen mit 0—12 % Zink besitzen etwa die gleiche Härte wie reines Gold (etwa 2—3)[1], sind weniger zäh als dieses, jedoch nicht spröde. In denjenigen Legierungen, welche eutektische Gemenge der beiden Mischkristalle *b* und *b'* enthalten (von 12—16 % Zink), findet man eine deutliche Erhöhung der Zähigkeit. Dieselbe nimmt mit wachsendem Zinkgehalt wieder ab, während die Härte ziemlich dieselbe bleibt. Zwischen 16 und 31 % Zn

[1] Die Härteangaben beziehen sich auf die Mohssche Härteskala.

zeigen die Legierungen körnigen bis glasigen Bruch von rötlicher Färbung; letztere mufs der Verbindung AuZn eigentümlich sein, da sie am ausgesprochensten an einem Konglomerat auftritt, dessen Zusammensetzung der reinen Verbindung entspricht. Übersteigt der Zinkgehalt 31 %, so werden die Legierungen infolge Anwesenheit der Kristalle Au_3Zn_5 plötzlich auffallend hart und spröde. Ein Konglomerat mit 35.5 % Zink, das nahezu aus der reinen Verbindung Au_3Zn_5 besteht, ritzt Gufsstahl. Mit dieser bedeutenden Härte (dieselbe beträgt etwa 5—6) verbindet sich eine glasartige Sprödigkeit, welche in den zinkreicheren Mischkristallen der Verbindung zwischen 35 und 61 % Zink noch erhöht zu sein scheint. Die Legierungen dieser Gruppe besitzen glänzende, glasige Bruchflächen von silberweifser Farbe und hohe Politurfähigkeit.

Mit wachsendem Zinkgehalt wird der Bruch durch Anwesenheit der kleinen Kristalle $AuZn_8$ feinkörnig, und die Härte und Sprödigkeit nimmt allmählich wieder ab. Legierungen mit 85—100 % Zink unterscheiden sich nicht mehr wesentlich von reinem Zink.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Untersuchung der Goldzinklegierungen hat ergeben, dafs drei chemische Verbindungen zwischen Gold und Zink existieren. Ihre Zusammensetzung entspricht den Formeln AuZn, Au_3Zn_5 und $AuZn_8$. Merkwürdigerweise genügt keine derselben den gewöhnlichen Valenzen der beiden Metalle, von denen das Zink nur als zweiwertig, das Gold als ein- und dreiwertig vorkommt. Eine Verbindung Au_2Zn_3, deren Formel mit den bekannten Valenzen von Gold und Zink übereinstimmt, existiert jedenfalls nicht, denn die nahezu der Verbindung Au_2Zn_3 entsprechende Schmelze mit 32.5 % Zink kristallisiert, wie aus dem Zustandsdiagramm hervorgeht, nicht wie eine chemische Verbindung. Die Struktur dieser Legierung ist aus Fig. 3 Tafel I ersichtlich.

Der Verbindung AuZn ist eigentümlich, dafs sie sowohl gold- als auch zinkreichere Mischkristalle bildet, während die Verbindung Au_3Zn_5 nur eine Reihe zinkreicherer Mischkristalle eingeht. Im Gegensatz zu den ebengenannten Verbindungen scheidet sich die zinkreichste Verbindung $AuZn_8$ als solche aus den Schmelzen ab, reagiert jedoch sekundär mit der Lösung unter Bildung des gesättigten Mischkristalls *F'*. Aufser den angeführten Mischungsreihen existieren noch zwei Reihen, in denen als Lösungsmittel einerseits Gold, andererseits

Zink auftritt. Es finden sich also in den kristallisierten Gold-Zinkmischungen drei Mischungslücken ($b\,b'\ d\,D$, $e\,E' - f\,F'$). Die Kristallart, deren Zusammensetzung dem Punkte D entspricht, könnte man als gesättigten Mischkristall oder als chemische Verbindung betrachten. Für die letztere Auffassung spricht der Umstand, dafs die Zusammensetzung einfachen multiplen Proportionen entspricht, während sich das Atomverhältnis von Gold und Zink in den gesättigten Mischkristallen nur durch kompliziertere Formeln

$b = Au_8Zn_3$, $b' = Au_{16}Zn_9$, $d = Au_{17}Zn_{23}$, $e = Au_7Zn_{33}$, $F' = Au_3Zn_3$

ausdrücken läfst.

Herrn Prof. G. TAMMANN spreche ich für seinen mir freundlichst gewährten Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank aus.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1906.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XXII.

Über Gold-Kadmiumlegierungen.

Von

RUDOLF VOGEL.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Im Anschluſs an die vorstehende Arbeit über Gold-Zinklegierungen untersuchte ich in derselben Weise die Legierungen des Goldes mit Kadmium, um festzustellen, welche chemische Verbindungen diese beiden Metalle beim Zusammenschmelzen eingehen und ob dieselben den oben angeführten Gold-Zinkverbindungen entsprechen, was ja bei der benachbarten Stellung von Zink und Kadmium in derselben natürlichen Gruppe des periodischen Systems zu erwarten wäre.

Mit der Frage nach der Existenz chemischer Verbindungen zwischen Gold und Kadmium haben sich bereits HEYCOCK und NEVILLE[1] beschäftigt, welche auf Grund ihrer Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen von Gold in Kadmium zur Annahme eines Moleküles $(AuCd)_3$, gelangten. Die Isolierung eines Körpers von dieser Zusammensetzung glückte ihnen nach einigen vergeblichen Versuchen in folgender Weise.[2] Sie erhitzten 5 g Gold mit der 3- bis 4fachen Menge des theoretisch erforderlichen Kadmiums in einem spitzwinklig umgebogenen, evakuierten Rohre aus schwer schmelzbarem Glase, in dessen einem Schenkel sich das Reaktionsgemisch befand, während der andere

[1] „On the lowering of the freezing points of Cd, Bi, Pb when alloyd with other metals.“ *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

[2] „Isolation of a compound of gold and cadmium.“ *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 914.

zur Aufnahme des nach der Reaktion zurückbleibenden und verdampfenden Kadmiums diente. Nachdem die Vereinigung der Metalle, welche von einem schönen Aufglühen des Goldes begleitet war, stattgefunden hatte, destillierten sie im Laufe von 5—6 Stunden das überschüssige Kadmium ab, wobei die Temperatur so hoch gehalten wurde, als es die Widerstandsfähigkeit des Glases erlaubte. und ermittelten die Zusammensetzung des zurückgebliebenen Körpers, indem sie den Goldgehalt eines Stückes der Legierung durch mehrstündiges Digerieren mit Salpetersäure analytisch bestimmten. Die Analyse ergab 62.33 % Au. Der Goldgehalt des anderen Stückes hingegen betrug nach weiterem 2 stündigen Destillieren 65.7 %. Endlich fanden sie den Goldgehalt eines neu dargestellten Präparates nach 6 stündigem Destillieren zu 63.92 %; diese Zahlen entsprechen nahezu der Formel AuCd mit 63.71 % Gold. Über die Eigenschaften der Verbindung geben die Verfasser noch an, dafs sie silbergraue Farbe, grofse Sprödigkeit und hochkristallinischen Bruch besitzt. Von kalter Salpetersäure (1 Teil Säure und 1 Teil Wasser) wird sie kaum angegriffen, sehr leicht dagegen von heifser Salpetersäure, ebenso von heifser Salzsäure. Die Darstellung einer zweiten Gold-Kadmiumverbindung gelang ihnen nicht, obwohl frühere Versuche das Vorhandensein einer solchen sehr wahrscheinlich machen. Dagegen fanden MYLIUS und FROMM[1], dafs aus verdünnten wässerigen Lösungen von Goldchlorid durch metallisches Kadmium graue Kriställchen einer Gold-Kadmiumlegierung ausgefällt werden, die wegen ihrer konstanten Zusammensetzung als eine chemische Verbindung $AuCd_3$, von den Verfassern „Goldtrikadmium“ genannt, zu betrachten ist.

In der Verbindung AuCd hätten wir also in der Tat ein Analogon zu der Verbindung AuZn. Durch die folgende Untersuchung wurde nun, wie hier vorausgeschickt sei, auf Grundlage der thermischen Analyse die Existenz zweier chemischer Verbindungen zwischen Gold und Kadmium festgestellt, jedoch mufs die einfache Formel AuCd, welche HEYCOCK und NEVILLE für die goldreichere Verbindung fanden, durch die etwas kompliziertere Formel Au_4Cd_3 ersetzt werden.

Betreffs Ausarbeitung des Zustandsdiagramms verweise ich auf meine frühere Arbeit über Gold-Bleilegierungen.[2] Die Herstellung

[1] „Über die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen“, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, Berlin, 27. Jahrgang, 1 (1894), 636.

[2] *Z. anorg. Chem.* **45**, 11.

der Gold-Kadmiumlegierungen (im Gewicht von je 20 g) geschah unter ähnlichen Bedingungen wie die der Legierungen von Gold mit Zink. Auch hier war der Verlust von Kadmium nach einmal erfolgter Lösung besonders in den goldreicheren Legierungen nur sehr gering, dagegen liefs es sich nicht vermeiden, dafs während des Zusammenschmelzens und beim Umrühren etwas Kadmium verdampfte. Um deshalb eine rasche Lösung des Goldes zu erzielen und die Schmelze nicht überflüssig aufzurühren, wurde der zu einem Knäuel aufgewundene Golddraht mit dem Kadmium zugleich im Tiegel erhitzt. Dies konnte hier ohne Gefahr eines starken Abbrandes von Kadmium geschehen, weil die Wärmetönung, welche bei der Lösung von Gold in Kadmium auftritt, viel schwächer ist als bei der Lösung von Gold in Zink. Durch Zurückwägen der Reguli, sowie durch verschiedene Analysen wurde festgestellt, dafs der durch Verdampfung bzw. Oxydation entstandene Verlust an Kadmium durchschnittlich 1.4 % betrug. Legierungen mit 0—50 % Kadmium wurden auf 1100—700°, mit 50—100 % Kadmium auf 700—400° erhitzt und ihre Abkühlungskurven von diesen Temperaturen an bis 500 resp. 250° aufgenommen.

Das Zustandsdiagramm.

Die Resultate der Abkühlungsversuche sind aus Tabelle 1 zu ersehen. Dieselbe enthält zunächst die in bezug auf Abbrand korrigierte Zusammensetzung der Legierungen in Gewichts- und Atomprozenten[1] Kadmium, ferner die Anfangs- und Endtemperaturen der primären Ausscheidung einer Kristallart, sowie diejenigen Temperaturen, bei denen durch Ausscheidung einer zweiten Kristallart das bestehende Gleichgewicht nonvariant wird und endlich die Kristallisationszeiten ausgedrückt in Sekunden. Die Abkühlungskurven der mit * versehenen Konzentrationen wurden zur Kontrolle ein oder mehrere Male wiederholt. Alle Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers umgerechnet.

(S. Tabelle 1, S. 336.)

Figur 1 zeigt die übersichtliche Darstellung der Versuchsresultate in Form eines Zustandsdiagrammes der Gold-Kadmiumlegierungen.

---

[1] Atomgewichte Au = 197.2, Cd = 112.4.

Tabelle 1.

Kadmiumgehalt der Legierungen Gewichts-%	Atom-%	Primäre Ausscheidung einer Kristallart Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Temp. des nonvarianten Gleichgewichtes	Kristallisationszeiten
0	0	— Smp. von Gold bei		1064°	120″
8.5	14.01	948	888°	—	—
18.7	28.75	769	—	623	5
23.7	35.27	700	—	623	50
28.7	41.39	641	—	623	110
29.53	42.37	—	—	623	120
31.2	44.31	623	617	—	(100)
*35.7	49.34	621	600	—	(50)
38.7	52.55	613	583	—	—
43.7	57.66	603	541	—	—
*50.7	64.34	554	496	—	—
*53.7	67.55	536	—	492	20
*58.5	71.20	510	—	491	90
*63.11	75.00	—	—	493	150
*64.5	76.12	493	—	—	(100)
*68.5	79.24	484	—	304	50
*73.5	82.95	466	—	307	90
*78.5	86.50	418	—	303	130
*83.5	89.78	361	—	303	185
*88.5	93.11	310	—	303	150
*93.5	96.20	316	—	302	60
100	100.00	— Smp. von Kadmium bei		322	200

Die Schmelzkurve der Gold-Kadmiumlegierungen sinkt vom reinen Golde (*A*) nahezu geradlinig bis zu einem deutlichen Knickpunkt *B* bei 623° und einer Konzentration von 30 % Kadmium; ein zweiter Knickpunkt *C* liegt bei 493° und 63 % Kadmium. Von *C* fällt die Schmelzkurve wieder steiler zu dem eutektischen Punkt *D* bei 303° und 87 % Kadmium, von welchem sie zu dem nur wenig höher liegenden Schmelzpunkt *E* des reinen Kadmiums ansteigt. An die Punkte *B*, *C* und *D* schliefsen sich die Linien nonvarianten Gleichgewichtes *Bb*, *Cc* und *dDd'*. Die Kristallisationszeiten sind hier wie gewöhnlich durch Senkrechte (1 mm = 10 Sekunden) angedeutet. Die Kurven *Ab* und *Bc* bezeichnen das Ende der Kristallisation bei der Ausscheidung von Mischkristallen, deren Zusammensetzung durch sie bestimmt ist.

Wie das Zustandsdiagramm zeigt, scheidet sich beim Abkühlen der goldreichen Schmelzen zwischen 0 und 18 % Kadmium kein

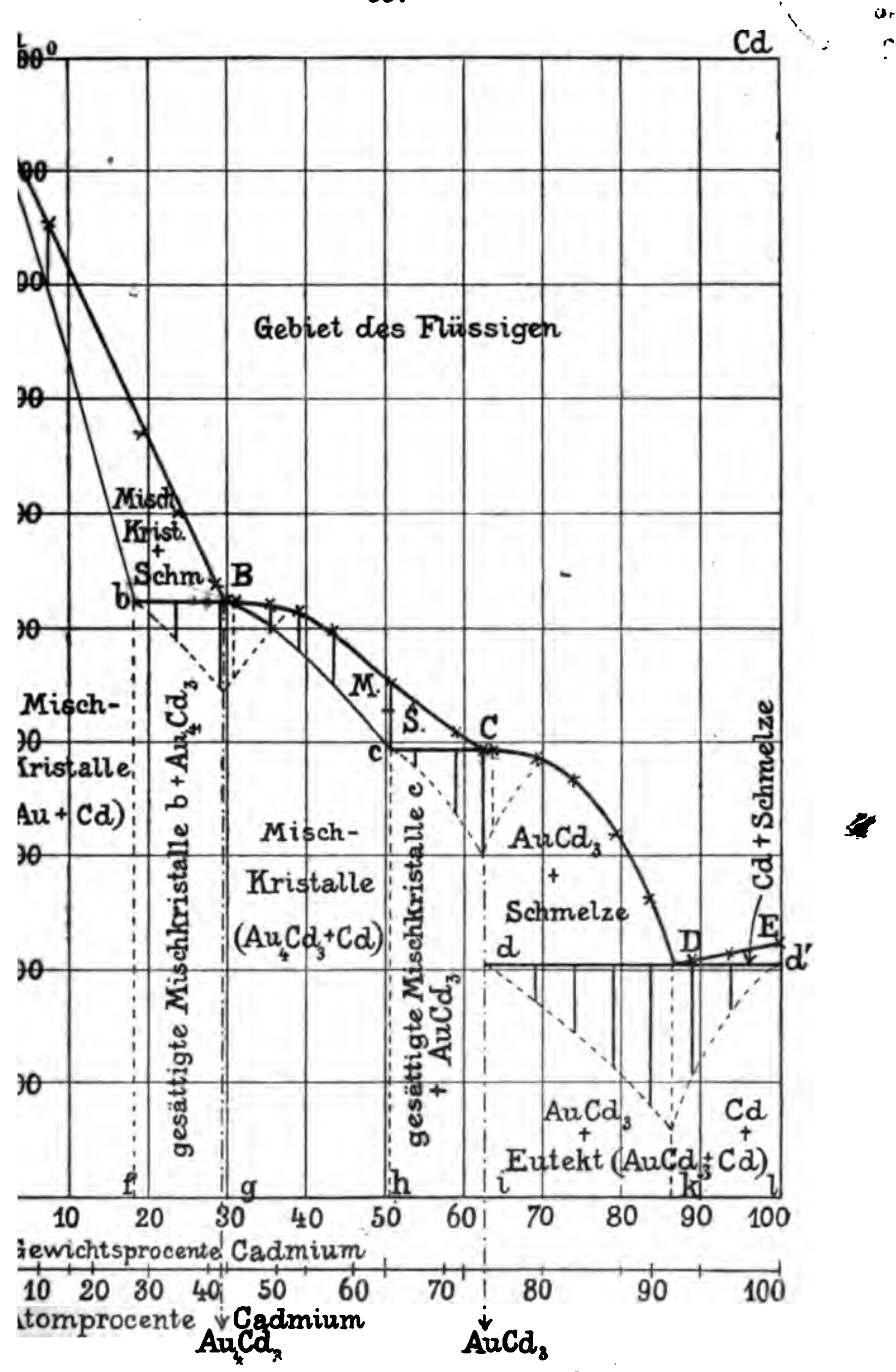


Fig. 1. Zustandsdiagramm der Gold-Kadmiumlegierungen.

reines Gold, sondern eine Reihe kadmiumhaltiger Mischkristalle ab, denn die Abkühlungskurven von Legierungen mit 8.5 und 18.7 % Kadmium haben ein deutliches Kristallisationsintervall, an welches sich bei der letzteren Konzentration ein kurzer Haltepunkt von 5 Sekunden Dauer anschliefst. Gleichzeitig ist die Struktur des Regulus mit 8.5 % Kadmium eine völlig homogene, während bei 18.7 % Kadmium geringe Mengen eines zweiten Strukturelementes vorhanden sind. Durch Extrapolation der bei der Temperatur von *bB* erhaltenen Kristallisationszeiten findet man die Konzentration des gesättigten Mischkristalls *b*, des Endgliedes dieser Reihe, zu 18 % Kadmium.

Wird diese Konzentration überschritten, so kristallisiert aus der Schmelze *B*, welche nach der Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles *b* zurückbleibt, eine chemische Verbindung zwischen Gold und Kadmium, deren Zusammensetzung sich in folgender Weise ermitteln läfst.

1. Aus dem Anwachsen der Kristallisationsdauer bei 623° mit steigendem Kadmiumgehalt ist ersichtlich, dafs die Menge der sich ausscheidenden Verbindung zunimmt und bei 30 % Kadmium ihr Maximum erreicht.

2. Verlängert man die Kurve *cB*, welche die Endtemperaturen der Kristallisationsintervalle zwischen 30 und 51 % Kadmium miteinander verbindet, so schneidet sie die Kurve *bBC* ebenfalls bei 30 % Kadmium; bei dieser Konzentration müssen also die Kristallisationsintervalle gleich Null werden. Der aus diesen Bestimmungen sich ergebende Wert von 30 % Kadmium entspricht aber sehr nahe der Formel Au_4Cd_3, welche 30.07 % Kadmium erfordert. Übereinstimmend mit dieser Folgerung zeigt die mikroskopische Untersuchung der Struktur, dafs ein Regulus, dessen Goldgehalt durch mehrere Analysen zu 70.47 % gefunden wurde, in der Tat fast vollständig aus der reinen Verbindung Au_4Cd_3 besteht; ist der Goldgehalt nur wenig höher, so erkennt man neben der Verbindung deutlich den gesättigten Mischkristall *b*.

Legierungen mit 30—51 % Kadmium kristallisieren den Abkühlungskurven zufolge innerhalb der Temperaturintervalle zwischen den Kurven *BC* und *Bc*, welch letztere die Linie *cC* im Punkt *c* bei 51 % Kadmium schneidet. Da ferner die Reguli bis zu dieser Konzentration eine ganz homogene Struktur besitzen, so müssen die Legierungen dieser Gruppe aus einer Reihe von Mischkristallen bestehen, als deren Anfangs- und Endglied einerseits die Verbindung

Au_4Cd_3 andererseits der gesättigte Mischkristall *c* mit 51 % Kadmium zu betrachten ist.

Zwischen 51 und 63 % Kadmium bildet der gesättigte Mischkristall *c* das primäre Ausscheidungsprodukt, während sich sekundär aus der restierenden Lösung von der Zusammensetzung *C* bei 492° eine zweite Gold-Kadmiumverbindung abscheidet. Um die Saigerungen, welche in diesem Konzentrationsgebiet die Zeiten der Kristallisation sehr störend beeinflufsten, zu beseitigen, wurde bei Aufnahme der Abkühlungskurven zwischen 50 und 70 % Kadmium bis zur breiförmigen Konsistenz der Schmelzen gerührt. Auf Grund der so erhaltenen Resultate ergibt sich die Zusammensetzung der Verbindung folgendermafsen.

1. Die Kristallisationsdauer bei der Temperatur von *cC* erreicht ihr Maximum für eine Legierung mit 63 % Kadmium.

2. Die Kristallisationsdauer bei der Temperatur von *dD* mufs, wenn man die für Legierungen mit 85, 80, 75, 70 % Kadmium erhaltenen Zeiten extrapoliert, bei 63 % Kadmium gleich Null werden. Die reine Verbindung mufs also 63 % Kadmium enthalten; 63.09 % ist aber der theoretische Kadmiumgehalt einer Verbindung von der Formel $AuCd_3$. Dementsprechend erstarrt eine Legierung mit 63 % Kadmium vollständig bei einer Temperatur, indem die Abkühlungskurve nur einen ausgedehnten Haltepunkt bei 493°, einen weiteren Haltepunkt, der auf eine Ausscheidung des Eutektikums *D* schliefsen liefse, jedoch nicht aufweist. Zufolge der mikroskopischen Untersuchung der Struktur enthält das Konglomerat in der Tat nur eine einzige Kristallart. Die Zusammensetzung dieser Legierung wurde durch analytische Bestimmung des Goldes kontrolliert; es ergab sich 36.89 % Gold, was einem Kadmiumgehalt von 63.11 % und einer Konzentrationsverschiebung durch Abbrand von 1.89 % entspricht. Dieselbe ist hier gröfser ausgefallen als bei den übrigen Legierungen, weil, wie schon erwähnt, die Schmelzen während der der Versuche gerührt wurden.

Die Verbindung $AuCd_3$, welche mit dem von Mylius und Fromm entdeckten „Goldtrikadmium“ identisch ist, bildet im Gegensatz zu der Verbindung Au_4Cd_3 mit den kadmiumreicheren Schmelzen keine Mischkristalle, sondern scheidet sich bei den Temperaturen des Kurvenastes *CD* als solche aus der Lösung ab, die, wenn sie die Zusammensetzung des Punktes *D* erreicht hat, bei 303° mit reinem Kadmium eutektisch kristallisiert; Kristalle des letzteren sind auf dem

Kurvenaste DE mit der Schmelze im Gleichgewicht. Erwähnt sei noch, dafs die eutektische Kristallisation bisweilen von kleinen Unterkühlungen bis zu 5° begleitet war.

Die Konzentrationen der reinen Verbindungen Au_4Cd_3 und $AuCd_3$ fallen, wie aus Fig. 1 ersichtlich, nahezu mit den Schnittpunkten der Kurvenäste AB und bBC bzw. BC und cCD zusammen. Theoretisch sind hier die in Fig. 2 wiedergegebenen drei Fälle möglich.

1. Die Verbindung Au_mCd_n liegt unterhalb des Kurvenastes ab sehr nahe dem Punkt b bei b'. In diesem Falle bildet sich die

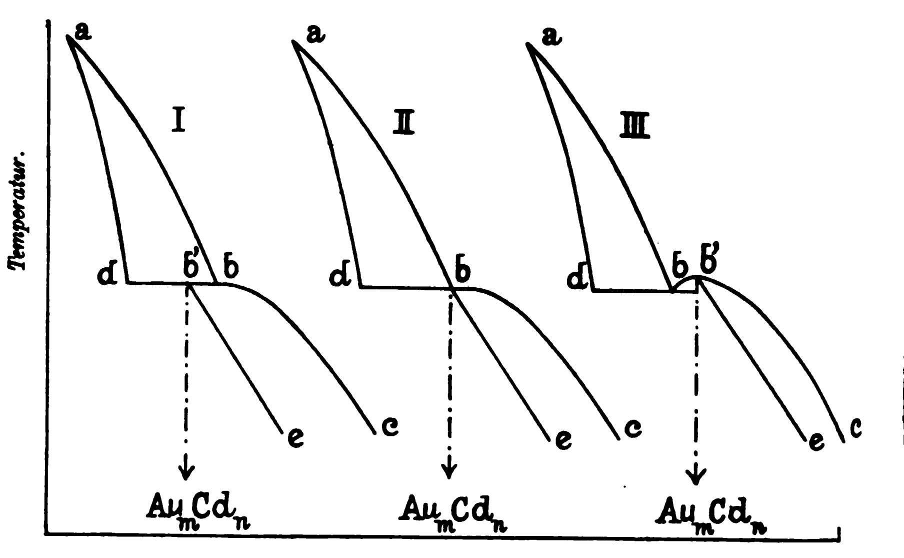


Fig 2.

Verbindung, indem bei der Temperatur von bd gesättigte Mischkristalle d mit der Lösung b in Reaktion treten; wir hätten ein nonvariantes Gleichgewicht mit zwei Kristallarten.

2. Die Verbindung Au_mCd_n fällt gerade mit dem Punkte b zusammen. Es findet dann bei der Temperatur bd keine Reaktion statt, weil die nach Ausscheidung des Mischkristalls d restierende Schmelze bereits die reine geschmolzene Verbindung darstellt; auf bd herrscht ein nonvariantes Gleichgewicht mit nur einer Kristallart.

3. Die Verbindung Au_mCd_n bildet ein unverdecktes Maximum, dessen Scheitelpunkt sehr nahe dem Punkte b in b' liegt. Der Punkt b wäre nun ein eutektischer, das bestehende Gleichgewicht ein nonvariantes mit zwei Kristallarten.

Die Frage, welcher von diesen drei Fällen auf die Gold-Kadmiumlegierungen Anwendung findet, wurde auf thermischem Wege der damit verbundenen Schwierigkeiten wegen nicht zu entscheiden versucht. Indessen läfst das Aussehen der Struktur zwischen 18 und 30 % bzw. 51 und 63 % Kadmium mit grofser Wahrscheinlichkeit darauf schliefsen, dafs sowohl für die Verbindung Au_4Cd_3 als auch für die Verbindung $AuCd_3$ der Fall 2 zutrifft, da der primär ausgeschiedene Mischkristall *b* bzw. *c* von einer ganz homogenen Grundmasse, bestehend aus der reinen Verbindung Au_4Cd_3 bzw. $AuCd_3$ umgeben ist, während in Fall 1 und 3 normalerweise eine eutektische Struktur der sekundär ausgeschiedenen Phase, in Fall 1 unter Umständen eine abnorme Struktur (der Mischkristall *d* umhüllt von der Verbindung Au_mCd_n und diese ihrerseits umgeben von Mischkristallen der Reihe *b′e*) zu erwarten wäre.

In der Einleitung wurde erwähnt, dafs Heycock und Neville aus einer Legierung von 1 Gewichtsteil Gold mit 3—4 Gewichtsteilen Kadmium durch Abdestillieren des überschüssigen Kadmiums im Vakuum eine Verbindung von der Zusammensetzung AuCd (mit 36.71 % Kadmium) darzustellen glaubten. Die Anwendung dieser Methode ist nur dann zulässig, wenn sich die Partialdrucke des Kadmiumdampfes aus den Legierungen bei der Konzentration der fraglichen Verbindung diskontinuierlich ändern; um die Methode praktisch durchführen zu können, mufs aufserdem der Partialdruck des Kadmiums in der Verbindung von dem des chemisch nicht gebundenen Kadmiums erheblich verschieden sein. Aus dem Umstande, dafs die betreffende Verbindung, wie das Zustandsdiagramm zeigt, kadmiumreichere Mischkristalle bildet, kann man jedoch schliefsen, dafs die Bedingung einer diskontinuierlichen Änderung der Dampfspannungskurve des Kadmiums bei der Konzentration der Verbindung nicht erfüllt ist, da sich bekanntlich in einer Reihe von Mischkristallen die Eigenschaften der Komponenten nicht sprungweise, sondern allmählich ändern. Der von Heycock und Neville dargestellte Körper dürfte daher als ein kadmiumreicherer Mischkristall der Verbindung Au_4Cd_3 aus der Reihe *Bc*, seine Zusammensetzung als eine zufällige zu betrachten sein.

Im Zustandsdiagramm der Gold-Kadiumlegierungen können folgende Gruppen von Zustandsfeldern unterschieden werden: erstens das Gebiet oberhalb der Schmelzkurve *ABCDE*, in welchem alle Legierungen eine homogene Flüssigkeit bilden; ferner Gebiete eines Gleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und einer Kristallart unter-

Tabelle 2.

Zustandsfelder.

I. Gebiet des Flüssigen: nach unten begrenzt durch die Schmelzkurve *ABCDE*.

II. Gebiete mit einer Kristallart + Schmelze:

ABb	Mischkristalle *Ab* (Au + Cd)
BCc	„ *Bc* (Au_4Cd_3 + Cd)
CDd	$AuCd_3$
DEd'	Cd

III. Gebiete mit

a) einer Kristallart:

Abfe	Mischkristalle *Ab* (Au + Cd)
Bchg	„ *Bc* (Au_4Cd_3 + Cd)

b) zwei Kristallarten:

bBgf	Gesättigte Mischkristalle *b* + Au_4Cd_3
cCih	„ „ *c* + $AuCd_3$
dDki	$AuCd_3$ + Eutektikum ($AuCd_3$ + Cd)
Dd'lk	Cd + Eutektikum ($AuCd_3$ + Cd)

halb der Schmelzkurve, und endlich die Felder unterhalb der Kurvenäste *Ab*, *bB*, *Bc*, *cC* und *dDd'*; die Legierungen sind auf ihnen völlig kristallisiert und bestehen, je nachdem ein Mischkristall oder eutektische Kristallisation vorliegt, aus einer oder zwei Kristallarten.

Die Struktur der Legierungen.

Die auf thermischem Wege erhaltenen Resultate wurden durch eine mikroskopische Untersuchung der Struktur der Legierungen bestätigt und erweitert. Durch Behandlung der Schliffflächen mit Königswasser (zwischen 0—40 % Cd) und mit konzentrierter Salpetersäure (zwischen 40—100 % Cd) in der früher angegebenen Weise trat die vorher unsichtbare Struktur der Reguli fast überall sehr deutlich zutage. Die Struktur hatte durchweg dasjenige Aussehen, welches auf Grund des Zustandsdiagrammes zu erwarten war.

Der Vergleich mit Fig. 1 zeigt, daſs die Legierungen von 0—18 % Kadmium nur Mischkristalle der Reihe *Ab* enthalten, also homogene Konglomerate aus nur einer Kristallart bilden müssen. Eine Legierung mit 8.5 % Kadmium entspricht dieser Forderung. Auf ihrer Schlifffläche sind nach dem Ätzen nur sehr undeutlich ineinander übergehende hellere und dunklere Massen zu unter-

scheiden; am Rande erkennt man stellenweise etwas deutlicher sehr grofse quadratische Kristallindividuen.

Von 18—30 % Kadmium weisen die Schliffe zwei deutlich unterschiedene Strukturelemente auf, den primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristall *b* umgeben von der sekundär ausgeschiedenen reinen Verbindung Au_4Cd_3 (vergl. Fig. 1, Tafel II). Man sieht hier die glänzendweifsen Mischkristalle *b*, die sich in Wirklichkeit noch schärfer, als es in der Abbildung zum Ausdruck gekommen ist, von der sie umgebenden dunkel geätzten Masse der Verbindung Au_4Cd_3 abheben, teils der Länge nach, teils quer durchschnitten. Dem Anschein nach bilden sie lange vierseitige Prismen, von denen bisweilen mehrere mit ihren Längsseiten zusammengewachsen sind; stellenweise zeigen sie ein deutliches Bestreben sich dendritisch zu ordnen (auf der kleinen Fläche der Abbildung nicht erkennbar). Mit steigendem Kadmiumgehalt der Legierungen nimmt die Menge der sekundär ausgeschiedenen Verbindung Au_4Cd_3 zu auf Kosten des gesättigten Mischkristalles *b*. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, enthält ein Schliff mit 28.7 % Kadmium aufser der vorwiegenden Masse der dunkel geätzten Verbindung Au_4Cd_3 noch geringe Mengen des Mischkristalles *b* in Form von feinen, glänzenden Nadeln. Bemerkenswert ist hierbei, dafs dieselben unter sich parallel und um einen bestimmten Winkel gegen einander geneigt sind. Die Abbildung zeigt wie Fig. 1 die Mischkristalle sowohl im Längs- als als auch im Querschnitt, während sie auf anderen Feldern des Schliffes nur in der Schnittfläche oder senkrecht zu dieser liegen; an den Grenzen der einzelnen Felder bilden sie perlschnurartige Reihen. Bei 29.53 % Kadmium, also nahe der Verbindung Au_4Cd_3, sind die Nadeln *c* bis auf geringe Überreste am Rande der Schlifffläche, wo ein stärkerer Abbrand stattgefunden hatte, verschwunden, und die Legierung besteht fast nur aus grofsen Kristallen der Verbindung Au_4Cd_3.

Zwischen 30 und 51 % Kadmium bestehen die Konglomerate in Übereinstimmung mit dem Diagramm, wonach in diesem Gebiete kadmiumreichere Mischkristalle der Verbindung Au_4Cd_3 vorliegen, nur aus einer Kristallart. Besonders deutlich war dies an einem Schliff mit 40 % Kadmium zu erkennen. Durch vorsichtiges Ätzen mit Salpetersäure wurde auf der weifsen Schliffläche ein undeutlich polygonales Netzwerk aus dunkeln, zum Teil äufserst feinen Linien sichtbar; andere Legierungen dieser Gruppe waren noch homogener und eine kristallinische Struktur daher weniger leicht wahrzunehmen.

Die Legierungen der folgenden Gruppe von 51—63 % Kadmium sind zusammengesetzt aus dem gesättigten Mischkristall *c* und der Verbindung $AuCd_3$. Ätzt man die Schliffläche mit Salpetersäure, so tritt der Unterschied zwischen den beiden Strukturelementen deutlich hervor, indem der Mischkristall *c* unverändert weifs bleibt, während sich die Verbindung $AuCd_3$ vermutlich durch Blofslegung des Goldes intensiv gelb, bei stärkerem Ätzen hellbraun färbt. Bei 53.7 % Kadmium ist die Masse des Mischkristalls *c* durchsetzt von einem eigentümlich wurzelartigen Geäst, bestehend aus der sekundär abgeschiedenen Verbindung $AuCd_3$, die jedoch, da sie nur in geringer Menge vorhanden ist, von dem gesättigten Mischkristall *c* umhüllt erscheint. Bei zunehmendem Kadmiumgehalt nimmt die Struktur das in Fig. 3 wiedergegebene normale Aussehen an. Die hellen verzweigten Kristalle bestehen aus dem gesättigten Mischkristall *c*, während die dunklere Grundmasse die reine Verbindung $AuCd_3$ darstellt. Ein Schliff mit 63.11 % Kadmium, dessen Konzentration nahezu der reinen Verbindung $AuCd_3$ entspricht, läfst schon mit blofsem Auge die charakteristische Struktur eines chemisch homogenen Stoffes deutlich erkennen, indem einzelne Kristallindividuen eine beträchtliche Gröfse (bis zu 3 mm) erreichen und je nach der Richtung, in der sie durchschnitten sind, von dem Ätzmittel verschieden stark angegriffen werden. Bei der mikroskopischen Betrachtung überzeugt man sich leicht, dafs aufser den grofsen, zum Teil regelmäfsig sechsseitig begrenzten Kristallen $AuCd_3$ ein weiteres Strukturelement nicht vorhanden ist.

Das Aussehen der Struktur in dem nächsten Konzentrationsgebiet von 63—87 % Kadmium, wo die Verbindung $AuCd_3$ primär ausgeschieden, umgeben von dem Eutektikum *D* ($AuCd_3$ + Cd) auftritt, wird durch Fig. 4 (68.5 % Cd) und Fig. 5 (83.5 % Cd) veranschaulicht. In beiden Abbildungen bestehen die weifsen Kristalle aus der Verbindung $AuCd_3$, die dunkleren Partien aus Eutektikum von der obengenannten Zusammensetzung. Bei 68.5 % Kadmium überwiegen gemäfs dem Zustandsdiagramm die meist abgerundeten stellenweise reihenförmig gelagerten Kristalle $AuCd_3$, bei 83.5 % Kadmium dagegen das Eutektikum, während sich die Verbindung hier in weifsen glänzenden Dendriten ausgeschieden hat.

In den kadmiumreichsten Legierungen von 87—100 % findet man primär ausgeschiedenes Kadmium, umgeben vom gleichen Eutektikum wie oben ($AuCd_3$ + Cd). Die Struktur des letzteren ergibt sich

deutlich aus einem Präparat mit 88.5 % Kadmium; zwischen dunkelbraun gefärbten Cd-Kristallen bemerkt man hier hübsche Rosetten aus glänzenden Lamellen $AuCd_3$ getrennt durch dunkle Streifen aus Kadmium; an manchen Stellen erscheinen die quergeschnittenen Lamellen $AuCd_3$ in Gruppen zahlreicher feiner heller Punkte. Ein Bild von dieser schönen Struktur soll Fig. 6 geben.

Über die Eigenschaften der Gold-Kadmiumlegierungen sei noch bemerkt, dafs dieselben ähnlich wie die Gold-Zinklegierungen bedeutende Unterschiede in bezug auf Härte und Sprödigkeit aufweisen, wenn auch die erstere hier geringer ist wie dort.

Die Härte erreicht ihr Maximum in den beiden Mischungslücken *Bb* (18—30 % Cd) und *cC* (51—63 % Cd), wo sie etwa gleich 4 ist;[1] die dazwischen liegenden Mischkristalle der Reihe *Bc* haben etwa die Härte 3; die der Legierungen mit vorwiegendem Gehalt an einem der beiden Metalle von 0—18 % und 63—100 % Cd liegt zwischen 2 und 3, stimmt also etwa mit der Härte der Metalle überein. Die stellenweise ganz aufserordentliche Sprödigkeit scheint am gröfsten in den Legierungen mit 51—63 % Cd zu sein, welche aus dem gesättigten Mischkristall *c* und Kristallen $AuCd_3$ bestehen; nach beiden Seiten nimmt sie allmählich wieder ab. Die Reguli zeigen meist deutlich kristallinischen, körnigen bis muscheligen Bruch und silberweifse Färbung mit Ausnahme der gelblich gefärbten Legierungen von 0—20 % Cd. Besonders die härteren Legierungen von mittlerer Konzentration nehmen sehr leicht eine schöne Politur an.

Zusammenfassung der Resultate.

Nach dieser Untersuchung bestehen die goldreichen Gold-Kadmiumlegierungen aus einer Reihe kadmiumhaltiger Mischkristalle; das Endglied dieser Reihe, der gesättigte Mischkristall *b*, enthält 18 % Kadmium. Aufserdem existieren 2 chemische Verbindungen Au_4Cd_3 und $AuCd_3$, von denen die erste eine Reihe kadmiumreicherer Mischkristalle mit dem gesättigten Mischkristall *c* (bei 51 % Kadmium) als Endglied bildet; während die zweite mit den kadmiumreicheren Schmelzen eutektisch kristallisiert. Die Erwartung, dafs sich Zink und Kadmium als benachbarte Glieder einer Gruppe des periodischen Systems gegenüber Gold analog verhalten würden, hat sich

[1] Bezogen auf die MOHSsche Härteskala.

nur zum Teil erfüllt. Die beiden Paare Gold-Zink und Gold-Kadmium haben die Reihe von Mischkristallen (Au + Zn) bzw. (Au + Cd) gemeinsam, welche sich in beiden Fällen von reinen Golde bis zu etwa 30 Atomprozenten Zink bzw. Kadmium erstreckt. Mit Zink bildet Gold 3 chemische Verbindungen AuZn, Au_3Zn_5, $AuZn_8$, mit Kadmium 2 Verbindungen Au_4Cd_3 und $AuCd_3$. Sowohl den Gold-Zink- als auch den Gold-Kadmiumverbindungen ist die Fähigkeit, unter sich Mischkristalle zu bilden, eigentümlich.

Für die mir auch in dieser Arbeit bereitwilligst erteilten Ratschläge sage ich Herrn Professor G. TAMMANN meinen herzlichsten Dank.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1906.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XXIII.

Über Silber-Zinklegierungen.

Von

G. I. Petrenko.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die Silber-Zinklegierungen sind schon oft der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, und es liegen über dieselben eine grofse Anzahl von Angaben vor. Jedoch bei näherer Bekanntschaft mit der Literatur dieser Legierungen ergab sich, dafs die Frage nach dem Vorhandensein von bestimmten Verbindungen zwischen diesen beiden Metallen nicht als endgültig gelöst betrachtet werden kann. Zuerst hat die Schmelzkurve der Ag-Zn-Legierungen Gautier[1] bestimmt, nach dessen Beobachtungen die Kurve ein deutliches Maximum hat, das der bestimmten chemischen Verbindung $ZnAg_2$ entspricht. Heycock und Neville,[2] die ihre Beobachtungen ein Jahr später veröffentlicht haben, kommen zum Schlusse, dafs wegen des Nichtvorhandenseins von Maximas auf der Schmelzkurve es schwer ist, bestimmte Verbindungen zwischen beiden Metallen nachzuweisen. Doch halten sie die Existenz folgender Verbindungen für wahrscheinlich: Ag_3Zn_2, AgZn, Ag_2Zn_3, $AgZn_2$, Ag_2Zn_5 und $AgZn_3$. Bei den Zusammensetzungen, welche den Formeln Ag_3Zn_2, Ag_2Zn_3 und Ag_9Zn_5 entsprechen, finden sich Knicke auf der Kurve, welche den Beginn der Kristallisation beschreibt, dagegen ist es nicht ersichtlich, aus welchen Indizien Heycock und Neville die Existenz der Verbindungen AgZn, $AgZn_2$ und $AgZn_3$ ableiten.

---

[1] *Compt. rend.* 1896 und Contribution à l'étude des alliages, 1901.

[2] *Journ. Chem. Soc.* [1] 71 (1897), 417.

Dazu kommt, dafs ihre Angaben über die Mikrostruktur der Legierungen so spärlich sind, dafs man aus denselben keinerlei Stütze für die von ihnen geäufserte Ansicht ableiten kann. Aufserdem haben Heycock und Neville vermutet, dafs im Intervall der Konzentration von 26—40 °/₀ sich zwei Schichten bilden. Nach meinen Beobachtungen erwies sich diese Vermutung als nicht richtig.

Herschkowitsch[1] versuchte die Anzahl der Verbindungen zwischen Ag und Zn durch Messung der elektromotorischen Kraft dieser Legierungen zu bestimmen. Die Potentialkurve hat einen Knick bei der Konzentration von 80 Atomproz. Zn, die der Verbindung $AgZn_4$ entspricht. Endlich ist noch die Arbeit Maeys[2], der die Volumenmethode benutzte, zu erwähnen. Die von ihm konstruierte Volumenkurve hat einen Knick bei 80 Atomproz. Zn, und deshalb nimmt Maey für die Legierungen Ag-Zn die Verbindung $AgZn_4$ an. Um seine Schlufsfolgerung zu bekräftigen, stützt sich Maey einerseits auf die Angaben von Herschkowitsch, und anderseits auf die Schmelzkurven Heycock-Neville:

„Auch die Erstarrungskurve nach Heycock und Neville läfst zwischen den eutektischen Legierungen bei 96.5 °/₀ Zn (430°) und 26 °/₀ Zn (705°) eine Verbindung vermuten, deren Zusammensetzung sich aus dieser Kurve aber nicht ablesen läfst, da kein Maximum vorhanden ist."[3]

Wie Maey aus dem Verlauf der Schmelzkurve von Heycock und Neville die Existenz einer Verbindung $AgZn_4$ ableiten will, ist mir unverständlich, da der Punkt, welcher der Zusammensetzung $AgZn_4$ entspricht, auf einem vollständig regelmäfsig verlaufenden Ast der Schmelzkurve liegt.

Maey konstruierte die Volumenkurve auf Grund von 9 Bestimmungen des spezifischen Gewichtes der Legierungen. Offenbar ist diese Anzahl der Bestimmungen ungenügend, um darnach die Kurve zu konstruieren und einen Schlufs über die Zahl der Verbindungen abzuleiten. Aufserdem gibt die Volumenmethode nur in dem Falle positive Resultate, wenn die Komponenten keine Mischkristalle bilden. Aus dem oben Gesagten ersehen wir, dafs die Frage der Zahl der Verbindungen zwischen Ag und Zn offen bleibt, und deshalb er-

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 146

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 50 (1905).

[3] l. c. 50 (1905), 206.

scheint es wünschenswert, diese Legierungen von neuem einer thermischen und mikroskopischen Untersuchung zu unterziehen.

Die Ag-Zn-Legierungen habe ich in derselben Weise wie die Ag-Al-Legierungen dargestellt.[1] Um nach Möglichkeit eine Veränderung der Konzentrationen der Legierungen wegen der verhältnismäſsig leichten Flüchtigkeit des Zinkes bei hohen Temperaturen zu vermeiden, ist es am besten, dem flüssigen Zink, das im Kohlensäurestrome auf 450°—470° erwärmt wurde, Silber in kleinen Stückchen unter beständigem Umrühren mit einem Porzellanstäbchen hinzuzufügen. Die Analysen ergaben, daſs unter diesen Bedingungen die Verluste an Zink in den Legierungen von 100—50 % Zink nicht gröſser als 0.3 % waren, bei denen von 50—21 % Zn wuchsen die Verluste von 0.3—0.8 %. Auf Grundlage dieses Befundes wurden alle Konzentrationen korrigiert. Für den Versuch wurden stets 30 g des Gemisches abgewogen. Da Ag sich in flüssigem Zn schnell auflöst, so brauchten die beiden Metalle nur bis zu 100° über die Schmelzkurve erhitzt zu werden, um eine homogene Schmelze zu erhalten. Die Abkühlungskurven wurden von den oben erwähnten Temperaturen bis auf 200° verfolgt. Die Angaben des Thermoelementes wurden von Zeit zu Zeit durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Sb, Ag und Zn kontrolliert.

Auf Grund der Abkühlungskurven ist die folgende Tabelle 1 zusammengestellt, in der alle Temperaturangaben auf das Luftthermometer reduziert sind.

(S. Tabelle 1, S. 350.)

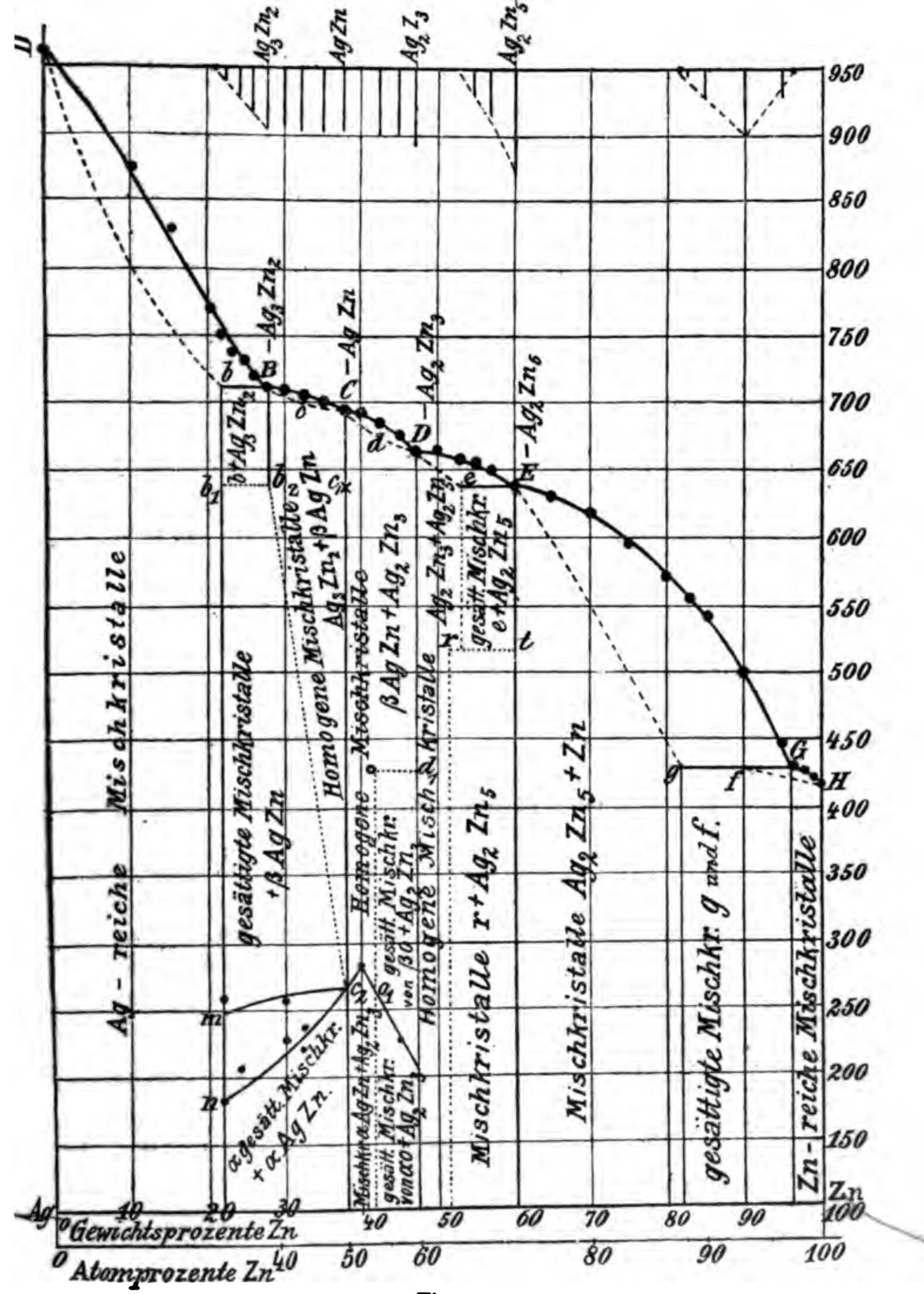
In der Tabelle finden wir die korrigierten Gewichts- und Atomprozente des Zinks, die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation, die Temperaturen der Kristallisation der nonvarianten Systeme mit den Kristallisationszeiten und die Temperatur des Endes der Kristallisation. Stellen wir die Ergebnisse in der *Tc*-Ebene graphisch dar, so bekommen wir das Zustandsdiagramm der Ag-Zn-Legierungen in Fig. 1.

Die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation, welche von Heycock und Neville bestimmt wurden, stimmen mit den von mir bestimmten gut überein. Im Gebiete von 0—21.7 % Zn beträgt die gröſste Differenz 10°, während dieselbe im übrigen Teil der Schmelzkurve auf höchstens 5° sinkt.

[1] *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 49.

Tabelle 1.

Zinkgehalt der Legierungen		Beginn der Kristallisation (Temp.) in °	Wendepunkt Temp. in °	Diff. zwischen d. Temp. d. Beginns d. Kristall. u. d. Temp. d. Wendepunktes in °	Eutektische Kristallisat.		Umwandlungen	
Gewichts-%	Atom-%				Temp. in °	Zeit in Sek.	Temp. in Sek.	Zeit i. Sek.
0	0	961.5	951.5	10		110	Beginn der Umwandlg. Wendepkt.	
10.00	15.49	872	800	72				
15.00	22.56	832	742	90				
20.00	29.20	766	720	46				
21.70	31.38	750	710	40			257—180	400
22.50	32.39	735	—	—	710	20		
24.20	34.94	733	—	—	712	40	203—155	400
26.00	36.70	720	—	—	710	80		
28.10	39.19	710	704	6		90		
Ag_3Zn_2								
30.00	41.42	708	700	10		95	254—226	200
32.5	44.28	705	695—690	10—15		95	235—220	175
35.00	47.05	700	690	10		95		
37.70	50.00	694	688	6		90	266	85
AgZn								
40.00	52.38	695	685	12		95	280	70
42.50	55.17	688	670	18		100		
45.00	57.44	678	668	10		100	225	30
47.61	60.00	665	659	6		115		
Ag_2Zn_3								
50.00	62.26	668	656	12				
52.50	64.51	658	640	18				
55.00	67.36	656	—	—	636	35		
57.50	69.06	652	—	—	636	50		
60.00	71.22	638	630	8		150		
Ag_2Zn_5								
65.00	75.75	632	604	28				
70.00	79.38	620	560	60				
75.00	83.19	595	500	95				
80.00	86.84	568	450	118				
83.00	88.96	555			430	10		
85.00	90.34	542			430	50		
90.00	93.48	500			430	100		
95.00	96.90	447			430	40		
96.50	97.80	430	414	16				
97.50	98.47	428	414	14				
99.00	99.5	424	414	10				
100.00	100.00	419	413	6	275			



Ag - reiche Mischkristalle
gesättigte Mischkristalle + β Ag Zn
Homogene Mischkristalle
Mischkristalle r + Ag_2Zn_5
Mischkristalle Ag_2Zn_5 + Zn
gesättigte Mischkr. g und f.
Zn - reiche Mischkristalle
Gewichtsprozente Zn
Atomprozente Zn
950
900
850
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150

Fig. 1.

Die Kurve, welche den Beginn der Kristallisation beschreibt, besteht aus 6 Asten, welche sich unter gröſseren oder kleineren Winkeln schneiden, wodurch mehr oder weniger deutliche Knicke entstehen. Die nonvarianten Gleichgewichte, welche bei den Temperaturen der drei Knicke *B, E* und *G* bestehen, erstrecken sich über gewisse Konzentrationsintervalle, deren Gröſse ich aus der Zeitdauer der Kristallisation bestimmt habe. Im Diagramm ist die Zeitdauer in Sekunden auf der oberen Horizontalen in Form von Vertikalen angegeben. Man ersieht, daſs sich in dieser Weise durch die Menge, welche aus dem System im nonvarianten Gleichgewicht kristallisiert, und welche der Kristallisationsdauer proportional ist, die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle *b, e* und *g* bestimmen läſst.[1]

Durch die eutektischen Horizontalen *bB*, *eE* und *gG*, bei denen die Kristallisation bei konstanter Temperatur im nonvarianten System vor sich geht, ist auch die Lage der Knicke *B, E* und *G* festgelegt, da dieselben hier nicht nur den Schnittpunkten der einzelnen Äste der Schmelzkurve entsprechen, sondern auch den Schnittpunkten der Horizontale *bB*, *eE* und *gG* mit je einem Ast der Schmelzkurve. Erheblich unsicherer ist dagegen die Existenz der Knicke *C* und *D*. Die Annahme derselben gründet sich erstens auf die Lage der Punkte des Beginnes der Kristallisation und zweitens darauf, daſs in diesen Punkten das Temperaturintervall der Kristallisation Null wird.

Da die Kurve des Beginnes der Kristallisation zwischen den Punkten *B* und *E* sehr flach verläuft, so sind die Winkel, unter denen die Äste der Schmelzkurve in den Punkten *C* und *D* einander schneiden, sehr klein, und ein Fehler in der Bestimmung der Temperatur der Punkte *C* und *D* um 5° würde schon genügen, um im ungünstigsten Falle die in *C* und *D* gefundenen Knicke zu verwischen. Auch aus den Temperaturintervallen der Kristallisation läſst sich die Lage und Existenz der Knicke bei *C* und *D* nur unsicher bestimmen, weil auch in dieser Beziehung die Verhältnisse hier sehr ungünstig liegen.

Folgende Tabelle gibt die Gröſse der Temperaturintervalle der Kristallisation, die Differenzen der Temperatur des Beginnes der Kristallisation und der Temperatur des Wendepunktes auf der Abkühlungskurve, für die Legierungen von 28.1—47.61 % Zn.

[1] G. Tammann, Über die Anwendung der thermischen Analyse III. *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 289.

Zn-Gehalt in %:	28.1	30	32.5	35	37.7	40	42.5	45	47.61
	6°	10°	15°	10°	6°	12°	18°	10°	6°

Die Kristallisationsintervalle besitzen also für die Schmelzen von 28.1, 37.7 und 47.61 % minimale Werte.

Auf Grund der thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation der Schmelzen kommt man also zu Resultaten, welche durch die beiden Linienzüge, 1. die des Beginnes der Kristallisation *ABCDEGH* und 2. die des Endes der Kristallisation *Ab*, *BcC*, *CdD*, *DeE*, *Egf* und *fH* wiedergegeben werden. Auf den Feldern zwischen diesen beiden Linienzügen ist im allgemeinen je eine Kristallart mit einer Schmelze im Gleichgewicht, dagegen sind bei den Temperaturen der horizontalen Geraden *bB*, *eE* und *gG* je zwei Arten von Kristallen, deren Zusammensetzung durch die Endpunkte dieser Geraden bestimmt wird, untereinander und mit den Schmelzen von der Zusammensetzung der Punkte *B*, *E* und *G* im Gleichgewicht.

Durch die geneigten Kurven und die horizontalen Geraden ist das Ende der Kristallisation beschrieben und gleichzeitig das Wesentliche der Struktur des Kristallkonglomerates angegeben. Man entnimmt dem Diagramm, dafs die Konglomerate von *A* bis *b* aus unter sich homogenen Mischkristallen, deren Zinkgehalt von *A* nach *b* wächst, bestehen müssen, dasselbe gilt für die Konglomerate der Zusammensetzung von *B* bis *C*, von *C* bis *D*, von *D* bis *e*, von *E* bis *g* und *G* bis *H*. Dagegen werden die Konglomerate von *b* bis *B*, von *e* bis *E* und von *g* bis *f* aus zwei Strukturelementen zusammengesetzt sein.

Die mikroskopische Untersuchung der Reguli ergab aber, dafs in den Konzentrationsgebieten von *b* bis *E* die beobachtete Struktur durchaus nicht mit der aus den thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation abgeleiteten Struktur übereinstimmt.

Es mufsten sich also in jenen Konglomeraten nach ihrer Bildung aus dem Schmelzflufs noch Umwandlungen vollzogen haben, denen weiter nachzugehen war, bis sich diese Widersprüche lösten. Vor allem war es unerläfslich, wo möglich die Struktur der aus der Schmelze gebildeten Konglomerate zu fixieren, so dafs man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur feststellen konnte. Es gelang das vollkommen durch sehr schnelle Abkühlung der Reguli von einer hohen Temperatur dicht unterhalb des Linienzuges *bBcCdDeE* bis auf Zimmertemperatur. Die erhitzten Reguli wurden in Wasser

von Zimmertemperatur abgeschreckt. Hierdurch blieben die in diesem Temperaturintervall vor sich gehenden Umwandlungen entweder vollständig oder doch zum Teil aus und die aus den thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation erschlossene Struktur der Reguli trat an den schnell gekühlten Konglomeraten in zufriedenstellender Deutlichkeit hervor.

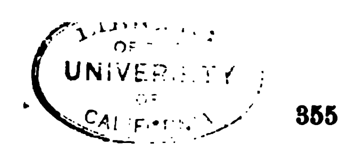
Wir wollen nun die einzelnen Gruppen der Legierungen durchnehmen und die Änderungen, welche dieselben bei langsamer Kühlung erleiden, verfolgen.

1. Die Gruppe der Legierungen von A bis B.

Entsprechend der Kristallisation der Legierungen von A bis zum Punkt b, bei 21.7 % Zn, besteht jeder Regulus aus einer Art von Mischkristallen. Nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure, besser noch mit einer Lösung, welche 15 % Ammoniak und 1 % Wasserstoffsuperoxyd enthält, sieht man auf den Schliffflächen dieser Reguli eine polygonale Zeichnung, die stärker geätzten Seiten der Polygone sind breit und verwaschen, was darauf deutet, dafs das Innere der Polyeder silberreicher ist als die Begrenzungsflächen derselben. Die Diffussion von Zn aus der Schmelze in die silberreichen, zuerst abgeschiedenen Mischkristalle vollzieht sich also bei der nicht unerheblichen Abkühlungsgeschwindigkeit, 1° pro 1 Sekunde, nicht schnell genug.

Die Struktur des Endgliedes dieser Reguli, des Regulus, welcher aus dem gesättigten Mischkristall b mit 21.7 % Zn besteht, gibt Fig. 1. Man erkennt auf der Schlifffläche eine Reihe von Polygonen, welche gruppenweise vom Ätzmittel verschieden stark angegriffen sind. Diese Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dafs verschieden geneigte Schnittflächen eines Polyeders mit verschiedener Geschwindigkeit geätzt werden.

Die schnell gekühlten Reguli von der Zusammensetzung b bis B bestehen, wie zu erwarten, aus zwei Strukturelementen, dem silberreichen gesättigten Mischkristall b und dem Kristall B, dessen Zusammensetzung der Formel Ag_3Zn_2 entspricht. Die Menge des Strukturelementes Ag_3Zn_2 nimmt in normaler Weise vom Nullwert bei b proportional dem wachsenden Zn-Gehalt zu, bis der Regulus von der Zusammensetzung des Punktes B nur aus dieser Kristallart besteht. In den langsam gekühlten Legierungen ist die



Menge des gesättigten Mischkristalles *b* erheblich gröſser als in den schnell gekühlten Lösungen, was, wie wir im folgenden sehen werden, durch eine Spaltung der Verbindung Ag_3Zn_2 bedingt wird.

2. Die Gruppe der Legierungen von B bis C.

Die Schmelze *B* (28.1 $^0/_0$ Zn) kristallisiert vollständig bei einer bestimmten Temperatur und ihre Zusammensetzung entspricht einer einfachen Formel Ag_3Zn_2, man kann also diese Kristallart als eine chemische Verbindung betrachten. Sehr merkwürdig ist es nun, daſs die langsam gekühlten Reguli von der Zusammensetzung des Punktes *B* zwei Strukturelemente und zwar in fast gleicher Menge enthalten (Tafel III, Fig. 3). Die schnell gekühlten Reguli bestehen dagegen aus einer einzigen Kristallart, auf den Schliffflächen der Reguli ist eine groſsmaschige polygonale Anordnung feiner Linien zu sehen (Tafel III, Fig. 2). Gleich nach der Kristallisation besteht also das Konglomerat mit 28.1 $^0/_0$ Zn nur aus einer einzigen Kristallart, bei der Abkühlung zerfallen aber diese Kristalle in zwei andere Arten von Kristallen. Da der thermische Effekt, welcher diese Umwandlung begleitet, nicht merkbar ist (auf den Abkühlungskurven zeigt sich im betreffenden Temperaturintervall keinerlei Unregelmäſsigkeit), so muſste die Lage des Umwandlungspunktes in der Weise ermittelt werden, daſs der Regulus nach dem Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur in Wasser abgeschreckt und dann seine Struktur festgestellt wurde. Es ergab sich, daſs nach schneller Abkühlung über 670° die Struktur homogen war und daſs unterhalb 610° der Regulus aus zwei Strukturelementen bestand. Auf Grund dieser Bestimmungen wurde der Umwandlungspunkt b_2 bei 640° angenommen.

Die beiden Kristallarten Ag_3Zn_2 (*B*) und AgZn (*C*) bilden miteinander Mischkristalle. Die Temperatur der Umwandlung von *B* wird sich also mit steigendem Zn-Gehalt ändern, und zwar ergab der Versuch, daſs dieselbe sehr stark erniedrigt wird, denn beim Abschrecken des Regulus mit 32.5 $^0/_0$ Zn von 620°, des Regulus mit 33.0 $^0/_0$ Zn von 600° und des Regulus mit 35 $^0/_0$ Zn von 520° an wurde die Struktur derselben homogen. Die Verbindung AgZn (*C*) hat einen thermisch deutlich wahrnehmbaren Umwandlungspunkt bei 266°.

Wir wollen uns die Punkte b_2 und c_2 durch eine Umwandlungskurve, deren Existenz feststeht, deren Lage aber schwierig genau

zu bestimmen ist, miteinander verbunden denken. Die Umwandlung, welche diese Kurve beschreibt, ist dann folgende: Die Kristallart Ag_3Zn_2 zerfällt bei der Abkühlung unter 640°, wie erwähnt, in zwei Kristallarten. Da von diesen beiden Kristallarten die eine (Fig. 3), welche durch verdünnte Salpetersäure wenig angegriffen wird, sich wie der gesättigte Mischkristall *b* verhält und die andere geätzte der Verbindung AgZn ähnlich ist, und da schliefslich die Menge der hellen Kristalle (Fig. 3) zur Menge der geätzten Fonds sich wie 6 zu 4 verhält, während sich der Abstand des Punktes b_2 vom Punkte b_1 und der des Punktes b_2 vom Punkte c_1 umgekehrt wie 6 zu 4 verhält, so beschreibt die folgende Gleichung die hier vor sich gehende Reaktion.

$$Ag_3Zn_2 \rightleftarrows 0.6 \text{ gesättigter Mischkristall } b, + 0.4\, \beta \text{ AgZn}$$

Bei langsamer Abkühlung vollzieht sich die Reaktion von links nach rechts und bei der Erhitzung von rechts nach links.

Mit steigendem Zinkgehalt im Raumgitter der Verbindung Ag_3Zn_2 sinkt durch Beimengung von AgZn die Temperatur jenes Gleichgewichtes und die Menge von AgZn, des dunkelgeätzten Fonds auf den Schliffen, nimmt zu, bis die Legierung mit 37.7 % Zn entsprechend der Verbindung AgZn ausschliefslich aus diesem Strukturelement besteht.

Diese Kristallart besitzt bei 266° einen Umwandlungspunkt, dem auf der Abkühlungskurve ein deutlicher Haltepunkt entspricht. Auch auf den Schliffflächen des Regulus kann man deutlich die Spuren der Umwandlung sehen. Man erkennt auf der Schlifffläche grofse Polygone, welche sich in kleine Polygone, deren Flächen durch verdünnte Salpetersäure je nach der Richtung des Schnittes verschieden geätzt sind, gespaltet haben. Das Bild ist ganz ähnlich dem in Fig. 4 gegebenen. Die Polyeder, welche den grofsen Polygonen entsprechen, haben sich aus dem Schmelze gebildet, die kleinen Polyeder aber beim Umwandlungspunkt c_2. Die polymorphe Umwandlung beim Punkt c_2 kann auch beim Abschrecken übersprungen werden, es sind dann nur die grofsen Polygone zu sehen.

Auch der gesättigte Mischkristall *b* unterliegt einer polymorphen Umwandlung, welche sich aber über ein Temperaturintervall von 78° erstreckt und deren Umwandlungswärme erheblich gröfser ist als die der polymorphen Umwandlung des Kristalls *C*. Die Kristallkonglomerate, deren Gesamtzusammensetzung zwischen den Punkten *b*

l C liegt, bestehen nach der Spaltung der Verbindung Ag_3Zn_2 dem gesättigten Mischkristall b und die Verbindung AgZn ausliefslich aus diesen beiden Kristallarten, es mufs sich also die samtwärme der Umwandlung dieser Konglomerate aus den Umndlungswärmen des gesättigten Mischkristalls b und des Kristalls

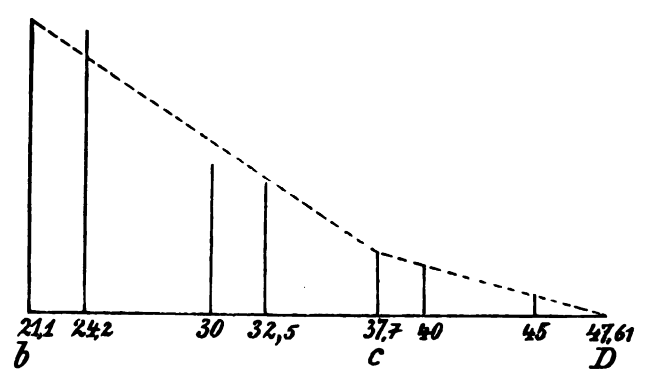


Fig. 2. Konzentration des Zinns in Gewichtsprozenten.

Zn berechnen lassen. Diese Forderung ist in der Tat erfüllt; n braucht nur die Zeitdauer der Umwandlung, ausgedrückt in kunden, in Abhängigkeit von der Konzentration darzustellen, wie im Hilfsdiagramm Fig. 2 ausgeführt, und dann die Werte für n gesättigten Mischkristall b und den Kristall AgZn mit einer raden zu verbinden, um zu erkennen, dafs die übrigen Werte der nwandlungszeiten zwischen den Konzentrationen b und C von der raden nur innerhalb der Fehlergrenzen abweichen. Auch ist zu ehen, dafs die Zeitdauer der Umwandlung im Konzentrationsbiet CD bei der Konzentration D Null wird.

Die Umwandlung tritt in den aus dem gesättigten Mischstall b und der Kristallart AgZn bestehenden Konglomeraten, aus der Lage der bezüglichen Punkte gegen den Kurvenzug c_2 zu sehen ist, recht unregelmäfsig ein. Der Kurvenzug $n c_2$ l das experimentell gefundene Ende der Umwandlung beschreiben. gentlich sollte sich das Umwandlungsintervall $m n$ bei allen Legiengen von 21.7—37.7 % Zn finden; doch wird dasselbe wegen rminderung der Menge des Mischkristalls b nach rechts hin bald deutlicher und entzieht sich bald ganz der Beobachtung. Dasbe gilt in umgekehrter Richtung von dem Umwandlungspunkt der rbindung AgZn.

Mit steigendem Ag-Gehalt wächst in der Reihe der Misch-

kristalle das Umwandlungsintervall und wird dabei undeutlicher, dasselbe trat noch bei 21.7 % Zn deutlich hervor, war aber bei 15 % Zn nicht mehr zu beobachten.

Die Übersicht über die hier vorliegenden komplizierteren Verhältnisse wird durch die Bezeichnung der Zustandsfelder im Diagramm wesentlich erleichtert.

3. Die Legierungsgruppen von C bis D.

Die aus den Schmelzen zwischen den Konzentrationen *C* und *D* ausgeschiedenen Mischkristalle können als Mischungen der beiden Verbindungen AgZn und Ag_2Zn_3 betrachtet werden, von denselben ist nur ein Teil, die Kristalle der Mischungsreihe von AgZn bis zur Konzentration des Punktes *o*, auch bei niederen Temperaturen stabil. Die übrigen Mischkristalle von der Zusammensetzung des Punktes *o* bis Ag_2Zn_3 zerfallen bei der Abkühlung unter 450° in zwei Kristallarten, welche in ihrem Verhalten zu verdünnter Salpetersäure mit der Kristallart Ag_2Zn_3 und einer Zn-reicheren Mischung von AgZn übereinstimmen. Kühlt man einen Regulus mit 45 % Zn von 450° schnell ab, so besteht derselbe aus grofsen Polyedern, deren Schliffflächen gleichmäfsig geätzt werden, man hat also den aus der Schmelze abgeschiedenen Mischkristall vor sich. Kühlt man aber langsam ab, so sieht man auf der Schlifffläche nach der Ätzung zwei Kristallarten, die weniger geätzte Kristallart ist wohl der gesättigte Mischkristall *o* und der stärker geätzte die Verbindung Ag_2Zn_3. Ein Teil der Kristalle Ag_2Zn_3 ist an den Berührungsflächen der Polyeder, aus denen sie entstanden sind, so angeordnet, dafs man dieselben noch deutlich erkennt (Fig. 5). Die Temperatur, bei der die Spaltung der Mischkristalle aus AgZn und Ag_2Zn_3 eintritt, mufs zwischen 450° und 400° liegen und die Konzentration des gesättigten Mischkristalls, der als eines der Spaltungsprodukte auftritt, mufs zwischen 40 und 42.5 % Zn liegen, denn der Regulus mit 40 % Zn bleibt auch nach langsamer Abkühlung homogen, während in demjenigen mit 42.5 % sich bei langsamer oder schneller Abkühlung von 400° an ein stärker ätzbares Strukturelement, dessen Menge etwa ein Fünftel beträgt, gebildet hat.

Es spalten sich also bei der Abkühlung die Mischkristalle von 41—47.61 % Zn bei 425° in den gesättigten Mischkristall *o* mit 41 % Zn und die Kristallart Ag_2Zn_3 und bei der Erwärmung geht

bei derselben Temperatur diese Reaktion in umgekehrter Richtung vor sich.

Schliefslich erleiden noch die Mischkristalle von 37.7—45 % Zn bei der Abkühlung eine polymorphe Umwandlung, welche von einem kleinen thermischen Effekt begleitet ist, auch mikroskopisch ist die Umwandlung deutlich, aber nur in den langsamer gekühlten Reguli wahrzunehmen. Nach langsamerer Kühlung sieht man, dafs sich die ursprünglichen Polyeder in etwa 10—20 kleinere Polyeder, deren Schliffflächen je nach der Schnittrichtung recht verschieden geätzt wurden, geteilt haben (Fig. 4).

Da nach dem Abschrecken von 300° in Wasser diese Teilung der ursprünglichen Polyeder ausbleibt, so mufs man annehmen, dafs hierbei die Umwandlung übersprungen ist.

4. Die Gruppe der Legierungen von D bis E.

Die Schmelzen von D bis E bilden zwei Gruppen von Kristallkonglomeraten.

1. Die Gruppe von Ag_2Zn_3 bis zum gesättigten Mischkristall *r* mit 52,5 % Zn und

2. die Gruppe, welche aus den Kristallen *r* und Ag_2Zn_5 besteht. Schreckt man den Regulus (Punkt *e*) mit 52.5 Zn von 530° in kaltem Wasser ab, so besteht derselbe aus grofsen Polydern, deren Schliffflächen gleichmäfsig geätzt werden. Kühlt man denselben aber langsam ab oder rasch von der Temperatur 500°, so sieht man auf seiner Schlifffläche zwei Strukturelemente, von denen die in geringerer Menge (etwa $^1/_5$) vorhandene Kristallart zum Teil auf den Berührungsflächen der ursprünglichen Polyeder in Form von derben Nadeln ausgeschieden sind (Fig. 6). Bei 515° tritt also eine Spaltung der Mischkristalle von 52.5—50 % Zn in den Mischkristall *r* und die Kristallart Ag_2Zn_5 ein. Dieser Spaltung mufs natürlich auch der gesättigte Mischkristall *e* in den Zn-reicheren Konglomeraten unterliegen. Diese bestehen immer aus zwei Strukturelementen, wie dies aus der Fig. 7 zu ersehen ist. Die weifsen Massen bilden den ursprünglich primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristalle, umgeben von der Verbindung Ag_2Zn_5, die stärker mit verdünnter Salpetersäure geätzt wird. In dem helleren, weniger geätzten Strukturelement ist das stärker geätzte Strukturelement Ag_2Zn_5 ebenfalls wenn auch stark verkleinert wie im Schliff Fig. 6 vorhanden. In letzterem haben sich die Kristalle Ag_2Zn_5 spontan gebildet,

während im Regulus Fig. 7 dieselben bei der Umwandlungstemperatur 515° schon fertig gebildet vorhanden waren, und infolgedessen ihre Vermehrung hauptsächlich an der Grenze der beiden Kristallarten, der Verbindung Ag_2Zn_5 und des gesättigten Mischkristalls ε vor sich gegangen ist.

5. Die Gruppe F bis H.

Die Kristallisation dieser Schmelzen geht so vor sich, daſs die Kristallart Ag_2Zn_5 mit reinem Zink eine Reihe von Mischkristallen mit einer Mischungslücke zwischen den Punkten g und f bildet. Wesentlich war hier die Bestimmung der Konzentration der beiden gesättigten Mischkristalle g und f, hierzu bediente ich mich der von Herrn Prof. Dr. TAMMANN[1] angegebenen Methode. Das Maximum der Kristallisationsdauer bei 430° ergab sich bei 90 % Zn, wodurch die Konzentration des gesättigten Mischkristalles f festgelegt ist, der Punkt g, in dem die Zeitdauer der Kristallisation bei 430° Null wird, gibt die Konzentration des silberreicheren Mischkristalles an. Die Kurven Eg und fH, welche das Ende der Kristallisation angeben, wurde mit Hilfe der wahren Kristallisationsintervalle bestimmt. Mit den thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation stimmt auch die Struktur dieser Reguli zum Teil überein. Die Reguli von 60—82 % Zn haben, wie zu erwarten war, eine homogene, feinkristallinische Struktur, dagegen bestehen die Reguli von 83 bis 96.5 % Zn aus zwei Strukturelementen, während zu erwarten wäre, daſs diese Struktur sich nur zwischen 83 und 90 % Zn finden würde. Offenbar war die Abkühlungsgeschwindigkeit für die Umwandlung des gesättigten Mischkristalles g in den gesättigten Mischkristall f zu groſs. Schlieſslich bestehen die Reguli von 96.5 bis 100 % Zn wieder aus einer einzigen Kristallart. Fig. 8 gibt die Struktur des Regulus mit 95 % Zn, man erkennt die hellen Dendriten des gesättigten Mischkristalles g und den dunkel geätzten Fond, der aus einem Mischkristall mit etwas mehr als 95 % Zn besteht.

Auſser der Schmelzbarkeit wurde von mir auch die Härte der Ag-Zn-Legierungen untersucht. Das Zink ist ein wenig härter als das Silber. Bei Vermehrung des Zinkgehaltes der Ag-Zn-Legierungen wächst die Härte und erreicht ihr Maximum bei den Konzentrationen des Zinks zwischen 47.61 und 60 %. Diese Legierungen

[1] l. c. S. 305.

sind spröde; deshalb ist es schwer, sie zu zersägen. Von 60 % Zn annimmt die Härte ab und die zinkreicheren Legierungen haben die Härte des reinen Zinks. Die langsam abgekühlten und abgeschreckten Legierungen haben fast dieselbe Härte.

Über die Farbe der Legierungen kann man folgendes sagen: die silberreichen Legierungen haben ungefähr die Farbe des Silbers; dagegen die zinkreicheren die Farbe des reinen Zinks. Die Legierungen in dem Konzentrationsintervalle von 40—50 % Zn bekommen nach dem Zerschlagen eine schöne Rosenfarbe. Es handelt sich hier offenbar um die Farbe einer dünnen Oxydschicht; behandelt man die Oberfläche dieser Legierungen mit verdünnter Salpetersäure, so verschwindet die Farbe. Man kann dieselbe auch auf mechanischem Wege, durch Reiben, entfernen. Die Legierung der Zusammensetzung Ag_2Zn_3 mit 47.6 % Zn ist am intensivsten gefärbt, bei steigendem Zn schon bei 52 % Zn ist die Färbung vollständig verschwunden, bei wachsendem Ag-Gehalt verschwindet sie erst vollständig bei 37.7 % Zn. Das Auftreten der Färbung ist also an das Vorhandensein der Verbindung Ag_2Zn_3 gebunden.

Diese Untersuchung hat zur Feststellung von vier Ag-Zn-Verbindungen geführt.

Als Grund für die Existenz der Verbindungen Ag_3Zn_2, AgZn, Ag_2Zn_3 und Ag_2Zn_5 kann man vor allem anführen, daſs die Schmelzen dieser Verbindungen bei einer bestimmten Temperatur unter Bildung von unter sich homogenen Kristallen, deren Zusammensetzung dem Gesetz der multiplen Proportionen entspricht, kristallisieren.

Bei der Kristallisation aus den Schmelzen bildet die Verbindung AgZn sowohl mit der Verbindung Ag_3Zn_2 als auch mit der Verbindung Ag_2Zn_3 eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, während sich in den Kristallen Ag_2Zn_3 nur wenig von der Verbindung Ag_2Zn_5 löst, umgekehrt aber eine merkliche Löslichkeit nicht vorhanden ist. Schlieſslich ist die Löslichkeit der Kristalle von Ag_2Zn_5 und des Zinks auch nur eine beschränkte.

Die Existenz der Verbindungen Ag_3Zn_2, AgZn und Ag_2Zn_3 wird noch durch folgende Tatsachen gestützt:

1. Die Kristalle Ag_3Zn_2 zerfallen bei der Abkühlung in einen gesättigten Mischkristall und die Kristallart AgZn. Dieser Zerfall tritt nur in den Mischkristallen, welche die Verbindung Ag_3Zn_2 enthalten, nicht aber in den silberreicheren Mischkristallen ein.

2. Die Verbindung AgZn wird als solche durch ihren Umwandlungspunkt bei 266° charakterisiert.

3. Für die Existenz der Verbindung Ag_2Zn_3 sprechen aufser den oben angeführten noch folgende Gründe:

a) verschwindet in der Reihe der Mischkristalle AgZn und Ag_2Zn_3 der thermische Effekt bei der Konzentration, bei welcher die Menge des sich umwandelnden Stoffes AgZn Null wird;

b) ist die Legierung Ag_2Zn_3 die erste der Reihe der Legierungen, in denen die Spaltung in einen Mischkristall und die Kristallart Ag_2Zn_3 ausbleibt; und

c) besitzt die Legierung der Formel Ag_2Zn_3 die intensivste oberflächliche Färbung.

Bei gewöhnlicher Temperatur hat man nach langsamer Kühlung der Legierungen die folgenden neun Gruppen von Legierungen zu unterscheiden:

1. Eine Reihe Ag-reicher Mischkristalle von 0—21.7 % Zn.
2. Die Gemenge zweier Kristallarten: α AgZn und des gesättigten Mischkristalles mit 21.7 % Zn, von 21.7—37.7 % Zn.
3. Eine Reihe von Mischkristallen, bestehend aus den Kristallarten α AgZn und Ag_2Zn_3, von 37.7—41 % Zn.
4. Die Gemenge zweier Kristallarten: eines gesättigten Mischkristalles mit 41 % Zn und der Kristallart Ag_2Zn_3, von 41 bis 47.61 % Zn.
5. Eine Reihe von Mischkristallen der Verbindungen Ag_2Zn_3 und Ag_2Zn_5, von 47.61—51 % Zn.
6. Die Gemenge zweier Kristallarten: eines gesättigten Mischkristalles mit 51 % Zn und der Kristallart Ag_2Zn_5, von 51 bis 60 % Zn.
7. Eine Reihe von Mischkristallen der Verbindung Ag_2Zn_5 mit Zn, von 60—82 % Zn.
8. Die Gemenge zweier gesättigter Mischkristalle mit 82 und 90 % Zn, von 82—96.5 % Zn.
9. Eine Reihe homogener Mischkristalle von 96.5—100 % Zn.

Nach schneller Abkühlung ist die Struktur der Legierungen im allgemeinen eine wesentlich andere als nach langsamer Kühlung. Nur bei den Legierungen zwischen 0—21.7 % Zn und von 60 bis 100 % Zn übt die Geschwindigkeit der Kühlung nach der Kristallisation keinen Einflufs auf die Struktur derselben aus. Dagegen bestehen

nach schneller Kühlung die Legierungen von 21.7—28.1 % Zn aus den Kristallarten: gesättigtem Mischkristall mit 21.7 % Zn und der Verbindung Ag_3Zn_2, die Legierungen von 28.1—52.5 % Zn aus je einer Kristallart.

Zum Schlusse erachte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. TAMMANN meinen aufrichtigen Dank für seine wertvollen Ratschläge während der Arbeit abzustatten.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1906.

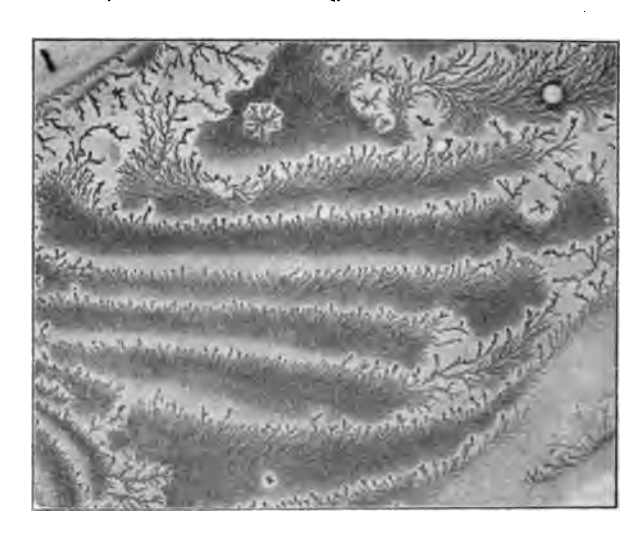
Geschichtete Strukturen.

Von

Raphael Ed. Liesegang.

Mit 1 Figur im Text.

In seiner Arbeit „Über Niederschlagsbildungen in Gallerten“[1] sagt Hausmann: „Es scheint, daſs die Bildung der geschichteten Strukturen nur bei Bildung amorpher Niederschläge erfolgt, jedenfalls dann nicht, wenn die Stoffe gut kristallisierbar sind.“



Es ist mir gelungen, analoge, geschichtete Strukturen, wie sie mit dem in Gallerten naszierenden Silberbichromat so leicht erhalten werden, auch mit reinen Kristallisationen zustande zu bringen.

Eine Mischung von gleichen Teilen einer 10 %igen Gelatine- und einer 10 %igen Kaliumbichromatlösung wurde in eine flache

[1] Hausmann, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 126.

Schale gegossen und nach dem Erstarren aus der etwa 5 mm dicken Gallertschicht ein Streifen von etwa 10 mm Breite herausgeschnitten. Dieser wurde in einem kühlen Raum zum langsamen Trocknen hingehängt. Nach etwa zwei Wochen hatte die Trocknung, welche am oberen Ende begonnen hatte, das untere Ende erreicht. Die Kristalle hatten eine geschichtete Verteilung angenommen. Es folgten sich immer eine von kleinen Kristallen ganz ausgefüllte, ca. 10 mm lange Zone und darauf eine doppelt so lange, welche sehr arm daran war. Meistens enthielt die letztere nur ein einziges dünnes Kristallbäumchen.

Übergiefst man eine Glasplatte dünn mit einer gleichen Mischung, so kann in der trocknenden Gallertschicht eine analoge Struktur erzeugt werden, wenn man entweder durch Verdünnung der Gufsschicht auf einer der Seiten oder durch Senkrechtstellung der trocknenden Platte dafür sorgte, dafs die Trocknung auf einer Seite begann. Auch hier sind an den salzreichen Stellen, welche in parallele Linien geordnet sind, zusammenhängende Massen von sehr kleinen Kristallen. Aus diesen wachsen dann jedesmal nach der Seite der späteren Trocknung längere Kristallbäumchen heraus, welche fast an die nächste dichtere Linie heranreichen.

HAUSMANNS Versuche, die Schichtenbildung auch in nichtkolloidalen Lösungsmitteln nachzuweisen,[1] waren resultatlos geblieben.

Ich habe zuweilen bei Kristallisationen, welche in ganz flachen Schichten erfolgten, einen ähnlichen Rhythmus beobachten können. Z. B. bei den bekannten Eisblumen der Fenster. Ich sah auch in einem Fall, wie Flüssigkeitswaben, welche bei der langsamen Oxydation organischer, photographischer Entwickler beim ruhigen Stehen in flachen Schalen entstehen,[2] sich nachträglich zu scharf gesonderten Linien aneinander reihten, welche parallel den Schalenwandungen liefen.

Ob aber der Gelatinegallerte bei den früheren Versuchen mit naszierenden Niederschlägen ausschliefslich eine Bedeutung als Fixierungsmittel zukam, möchte ich bezweifeln. Ein wichtiger Teil ihrer Wirksamkeit besteht darin, dafs sie das Zustandekommen der Niederschlagsschichtungen begünstigt, indem sie den Zusammentritt

[1] HAUSMANN, l. c., S. 127.

[2] LIESEGANG, *Photogr. Phys.* 1899, 65. (Der dort erwähnte Alkoholgehalt der Flüssigkeit ist zur Bildung der Waben nicht notwendig.)

der neu entstandenen Moleküle (z. B. des Silberbichromats) zu gröſseren Molekülkomplexen verzögert: Eine Wirkung, wie sie z. B. bei der Bereitung von Bromsilbergelatineemulsionen alltäglich in der Praxis beobachtet wird.

Die Beobachtung, daſs sich zahllose, sehr schön gesonderte Linien von reduziertem Silber ausbildeten, als eine starke Silbernitratlösung im Laufe mehrerer Jahre in ein Buch von schwachgeleimtem Papier[1] sich ausgebreitet hatte, braucht nicht gegen die vorige Anschauung zu sprechen. Durch Kapillarwirkung kann vielleicht eine analoge Wirkung zustande kommen wie durch diesen Einfluſs der Gallerte. In gleicher Weise sind wohl die Ringbildungen zu erklären, welche zuweilen entstehen, wenn silberhaltige Lösungen an defekten Punkten von Steingutschalen durch die Glasur der letzteren gedrungen sind: Erscheinungen, die gewiſs von vielen Photographen gesehen worden sind.

Silberbichromat lagert sich in Gallerten besonders leicht in Schichten ab, die Silberhaloide erheblich weniger gut, d. h. erst bei stärkerer Verdünnung der reagierenden Lösungen.

Läſst man in eine Silbernitratgallerte einen Tropfen eindringen, der aus einer Mischung von Kaliumbichromat und z. B. Bromkalium besteht, so können sich durch das verwendete Bichromat Linien bilden, die dann durch die Bromverbindung substituiert werden. Es können so Bromsilberlinien zustande kommen, während solche sonst vom letzteren allein nicht gebildet worden wären.

[1] Sehr interessante Erscheinungen, besonders bei der Ausbildung der Höhe, lassen sich auch beobachten, wenn man Filtrierpapier mit dem einen Salz (z. B. Kaliumbichromat) tränkt und dann nach mehr oder weniger vollständiger Trocknung Silbernitrattropfen eindiffundieren läſst.

Düsseldorf, Laboratorium der Firma E. Liesegang.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1906.

Die Borate der Alkalimetalle und des Ammons.

Von

A. ATTERBERG.

Beim Durchblättern der Z. anorg. Chem. finde ich Band **37** „eine Studie über Komplexbildung" bei der Borsäure und arsenigen Säure von FR. AUERBACH, in welcher u. a. die Quantität freier Borsäure in mit Borsäure versetzten Boraxauflösungen untersucht wird. Durch Ausschütteln mit Amylalkohol wird erwiesen, dafs in gesättigten Auflösungen „komplexe Polyborate" existieren, die „durchschnittlich fünf Atome Bor auf ein Elektron enthalten". AUERBACH hat dann nachgesucht, ob derartige Polyborate in der Literatur bekannt sind, hat aber keine Pentaborate beschrieben gefunden.

Ich habe jedoch schon im Jahre 1874 sowohl von Kalium wie von Natrium und Ammon die Pentaborate dargestellt und in dem „Översigt af Svenska Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar" beschrieben. Die Untersuchung ist in Bulletin de la Société Chimique **22**, 350 kurz referiert worden. Ein Teil der gewonnenen Resultate findet sich in GMELIN-KRAUTS, Handbuch der anorganischen Chemie, 6. Aufl., Bd. II, Abt. 1, S. 919—921, ausführlicher angeführt. In mehreren anderen Handbüchern finde ich aber die Resultate gar nicht erwähnt. Da deshalb die Untersuchung nur wenig bekannt zu sein scheint, erlaube ich mir hier die Hauptresultate derselben kurz zusammenzustellen.

Der eigentliche Grund der Untersuchung war folgender: Ich hatte früher bei einer Reihe basischer amorpher Berylliumsalze die folgende Gesetzmäfsigkeit der Zusammensetzung gefunden (Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Bd. 12, 1873). Alle Salze bei 100° getrocknet.

Neutrales Sulfat:	$BeSO_4.2H_2O$.
Basisches Sulfat:	$BeSO_4.2H_2O + BeO_2H_2$ (wasserlöslich).
„ „ :	$BeSO_4.2H_2O + 2BeO_2H_2$ (wasserlöslich).
„ „ :	$BeSO_4.2H_2O + 7BeO_2H_2$.
Neutrales Selenit:	nicht bekannt.
Basisches Selenit:	$2(BeSeO_3.H_2O) + BeO_2H_2$.
„ „	$BeSeO_3.H_2O + BeO_2H_2$.
Neutrales Succinat:	$BeC_4H_4O_4$.
Basisches Succinat:	$BeC_4H_4O_4 + BeO_2H_2$ (schmilzt in siedend. Wasser).

Die genannten basischen Salze scheinen darum alle genau die Zusammensetzung der Bestandteile bei 100° zu besitzen.

Ich wollte dann untersuchen, ob bei sauren Salzen eine solche Gesetzmäfsigkeit sich ebenfalls erweisen liefse, und wählte dazu die sauren Borate. Die fragliche Gesetzmäfsigkeit der Zusammensetzung war aber bei den kristallisierten Boraten gar nicht zu finden. Nur bei den amorphen Bariumboraten schien dieselbe wiederum vorhanden zu sein. Wegen der Flüchtigkeit der Borsäure (es wurden die Borate bei 70—80° getrocknet, da bei dieser Temperatur das Borsäurehydrat die Zusammensetzung $H_2O.B_2O_3$ besitzt) war aber bei den amorphen sauren Salzen die Gesetzmäfsigkeit nicht genau zu beweisen, und wurde darum die Untersuchung der amorphen Borate nicht fortgesetzt. Auch bei den kristallisierten Berylliumsalzen existierte übrigens die Gesetzmäfsigkeit der Zusammensetzung nicht länger, wie die folgenden Formeln bei 100° getrockneten Salzen zeigen.

Neutrales Berylliumsulfat:	$BeSO_4.2H_2O$.
Saures Kaliumberylliumsulfat:	$BeSO_4 + K_2SO_4 + 2KHSO_4$, wasserfrei.
Natriumberylliumsulfat:	$3BeSO_4 + 2NaSO_4 + 5H_2O$.

Die für diese Untersuchung von mir dargestellten Borate besafsen folgende Zusammensetzung und Eigenschaften:

Kaliummonoborat, $K_2O.B_2O_3 + 3H_2O$, schon von Berzelius dargestellt, nicht aber analysiert. Sehr leicht löslich und zerfliefslich. Kristallisiert aus stark alkalischer Lösung in dichten kleinen Blättern von oben angegebenem Wassergehalte. Schmelzbar erst bei anfangender Weifsglut. Erstarrt nach dem Schmelzen in langen Kristallnadeln, nicht als glasige Masse, wie die sauren Borate es tun. Absorbiert beim Schmelzen grofse Mengen Gase, welche beim Erstarren

des Salzes unter Aufspritzen wieder entweichen. Die Analyse des Salzes findet sich in dem Handbuche GMELIN-KRAUTS angegeben.

Kaliumdiborat wurde in drei Formen erhalten. Die Analysen sind bei GMELIN-KRAUT zu finden.

A. $K_2O.2B_2O_3 + 4H_2O$. Kristallisierte aus einer Lösung, die die Zusammensetzung des Kaliummonoborats besafs. Bildete glasglänzende, sechsseitige Prismen.

B. $K_2O.2B_2O_3 + 5^1/_2H_2O$. Wurde aus einer Lösung von der Zusammensetzung des Diborats erhalten. Kristallisiert in kurzen mit Pyramidflächen versehenen, hexagonalen Prismen, welche durch das Vorherrschen der Basalfläche tafelförmig erscheinen. Die Kristalle sind nach den Prismen- und Basalflächen gut spaltbar. Da sie sehr gut ausgebildet waren, ist die Richtigkeit der oben angegebenen Wassergehalte nicht zu bezweifeln. LAURENT gibt ein Salz mit 5 Mol. Wasser an.

C. $K_2O.2B_2O_3 + 6H_2O$. Wurde aus gleicher Lösung, wie das vorige Salz erhalten. Bildet grofse, kurze, monokline Prismen, mit vorherrschenden Basalflächen und gern mit orthodiagonalen Planpaaren und orthodiagonalen Domaflächen kombiniert. Spaltbar nach der Basalfläche. Beim Aufbewahren wurden die Kristalle bald matt und feucht durch Abgabe von Wasser. Das Salz gibt bei 75° schnell 2 Mol. Wasser ab, bei 100° noch 2 Mol., bei 200° den 5. Mol. Der letzte Wassermolekül geht bei 200° nur langsam weg. Bei rascher Erhitzung blättern alle die drei Salze sich sehr stark auf, schmelzen bei Rotglut und liefern glasige Massen.

Kaliumpentaborat, $K_2O.5B_2O_3 + 8H_2O$. Das Salz wurde schon von LAURENT dargestellt, aber erst als Hexaborat, dann als $K_2O.4^4/_5B_2O_3$ beschrieben, wurde dann von RAMMELSBERG als Pentaborat erkannt. Es kristallisiert sehr leicht, ist in kaltem Wasser etwas schwerlöslich, leichtlöslich in heifsem Wasser. Bei langsamer Verdunstung kristallisiert es in hübschen rhombischen Oktaedern. Durch starke Entwickelung der Basalflächen kann das Salz ebenfalls in vier- bis sechsseitigen Tafeln auftreten, und liefert es gern Zwillinge und sogar Vierlinge. — Bei 80° gibt das Salz kein Wasser ab. Bei 100° gehen schnell 6 Mol. weg und sehr langsam der 7. Mol. Bei 200° bleibt noch 1 Mol. Wasser rückständig. Bei schneller Erhitzung bläht sich das Salz nur wenig auf. Bei Rotglut schmilzt es und gibt ein Glas.

Es wurde versucht aus Lösungen von 1 Mol. K_2O und 3, 4 bis 6 Mol. B_2O_3 Borate anderartiger Zusammensetzung zu erhalten. Aus

allen diesen Lösungen wurden erst Kristalle erhalten, die durch die Analyse sich als das Pentaborat erwiesen. Dann kamen aus den Lösungen 1:3 Kristallkrusten, die mit der Lupe untersucht sich als Mischungen mit dem Diborate erwiesen. Aus der Lösung 1:6 kristallisierte schliefslich Borsäurehydrat. Es war daher nicht möglich, aus Wasserlösung andere Borate als das Monoborat, die Diborate und das Pentaborat darzustellen. Ich mufs daher das Triborat LAURENTS als Diborat, und das Triborat REISSIGS (GMELIN-KRAUTS Handbuch) als Pentaborat erklären.

Natriummonoborat wurde von mir unter wenig verschiedenen äufseren Bedingungen mit drei verschiedenen Wassergehalten bekommen.

A. $Na_2O.B_2O_3 + 4^1/_2 H_2O$. Kristallisierte in vierseitigen von vier Pyramidenflächen abgestumpften Prismen, oft hemiedrisch. Gefundener Wassergehalt 38.20—38.44 %. Berechnet 38.03 %.

B. $Na_2O.B_2O_3 + 5^1/_2 H_2O$. Kristallisierte in reichen Büscheln von langgestreckten Prismen. Gefundener Wassergehalt 42.91 %; berechneter 42.84 %. Gefundener Natrongehalt 27.02 %; berechneter 26.87 %.

C. $Na_2O.B_2O_3 + 8H_2O$ wurde aus der Mutterlauge des vorigen Salzes bekommen. Bildet kleine, etwas schräge Parallelipeden. Gefundener Wassergehalt 52.41—52.49 %; berechneter 52.16 %.

Alle diese Salze schmelzen beim Erhitzen in dem Kristallwasser und blähen sich dann in aufsergewöhnlichem Grade auf. Sie schmelzen erst bei Weifsglut, und erstarren dann zu langen Kristallnadeln. Wurden die Salze in einem Gefäfse, das wasserfreies geschmolzenes Salz enthielt, erhitzt, so blähen sie sich merkwürdigerweise nicht auf.

Natriumdiborat kristallisiert, wie allgemein bekannt, mit zwei verschiedenen Wassergehalten.

A. $Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$. Oktaedrischer Borax. Die Richtigkeit der Formel des Salzes wurde von mir konstatiert.

B. $Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$. Gewöhnlicher, prismatischer Borax. Ich fand das Salz bis 80° 8 von den 10 Mol. Wasser verlieren. Der 9. Mol. geht langsam bei 100°, schnell bei 200° weg. Bei der Entfernung des letzten Wassermoleküls blättert sich das Salz stark auf.

Natriumpentaborat. $Na_2O.5B_2O_3.10H_2O$. Dieses Salz läfst sich nicht ganz leicht in reinem Zustande darstellen, denn es scheint durch Wasser partiell zersetzt zu werden, dabei freie Borsäure bildend. Aus den Lösungen des Pentaborats bekommt man gewöhnlich nur

Kristallationen von feinen dichten Kristallpuppen, die nicht die Kennzeichen der Reinheit zeigen und allerlei Zusammensetzungsart besitzen. In diesen Kristallisationen zeigt das Mikroskop stets schräg abgestumpfte Kristallprismen. Das sind die Kristalle des Pentaborats. Die reinsten von mir bekommenen Kristallisationen zeigten 10.91—11.00 % Natrongehalt; berechnet 10.49 %, Wassergehalt 32.51—33.19 %, berechnet 30.40 %. Dafs der Wassergehalt etwas zu hoch gefunden wurde, scheint daraus herzurühren, dafs beim Erhitzen des Salzes nebst dem Wasser etwas Borsäure verdampft.

Das Pentaborat verliert bei 80° schnell 6 Mol. Wasser, und dann langsam noch 2 Mol. Bei 200° ist noch 1 Mol. rückständig. Bei höherer Temperatur entweicht der letzte Wassermolekül unter starkem Aufblättern des Salzes. Die Eigenschaft, 1 Mol. Wasser sehr fest zu behalten, gehört sowohl den Kalium-, wie Natrium-, Di- und Pentaboraten.

Ich habe vergebens versucht, Natriumborate von anderer Zusammensetzung zu bekommen. Aus Lösungen von $1 Na_2O$ mit 3, 4 und $6 B_2O_3$ würde stets neben Borax- oder Borsäurekristallen nur Kristallkrusten bekommen, worin durch das Mikroskop die schräggespitzten Prismen des Pentaborats erkannt werden könnten. Tri-, Tetra- und Hexaborate von Natrium scheinen darum nicht zu existieren.

Von Verbindungen des Ammons mit der Borsäure scheinen nur zwei sichergestellt zu sein.

Ammoniumdiborat, $(H_4N)_2O . 2 B_2O_3 . 5 H_2O$. Tetragonale Pyramiden. In Gmelin-Krauts Handbuch näher beschrieben, von mir aber nicht dargestellt.

Ammoniumpentaborat, $(H_4N)_2O . 5 B_2O_3 . 8 H_2O$. Dieses Salz wurde von mir durch Versetzen einer heifsen Borsäureauflösung mit Ammon in dem Verhältnisse $1 H_3N : 3^1/_2 BO_3H_3$ bekommen. Aus der Lösung kristallisierten rasch grofse Kristalle des Pentaborats. Die Analyse der Kristalle ergab:

Borsäure	64.01 %.	Berechnet	64.10 %
Ammon	6.26 %.	„	6.23 %.

Der Borsäuregehalt wurde durch Lösung des Salzes mit einer abgewogenen Menge Kaliumkarbonat (etwa $^1/_2$ Äquivalent), Verdunstung der Lösung und Glühen des Rückstandes bestimmt. Das Salz kristallisiert ganz in den Formen des Kaliumpentaborats, rhombische

Doppelpyramiden, und bildet wie das genannte Salz sehr oft Zwillinge und Vierlinge. Aus der Mutterlauge des Salzes wurden mehrere Kristallisationen bekommen, welche jedoch alle nur aus Pentaborat bestanden. Die in der Literatur beschriebenen Ammoniumtetraborate scheinen darum richtiger als Pentaborat aufzufassen zu sein.

Die Borsäure gibt nach dem oben angeführten, mit Kalium, Natrium und Ammonium nur Mono-, Di- und Pentaborate. Salze anderer Zusammensetzungsart habe ich nicht darstellen können.

Die großen Unterschiede zwischen den Kalium- und Natriumboraten sind sehr interessant. Von den Kaliumboraten kristallisiert das Pentaborat am leichtesten. Das Diborat kristallisiert mit drei verschiedenen Wassergehalten. Das Monoborat ist in Wasserlösung dissoziiert, und kristallisiert nur aus stark alkalischer Lösung.

Von den Natriumboraten kristallisiert dagegen das Diborat am leichtesten. Das Monoborat zeigt drei verschiedene Wassergehalte. Das Pentaborat ist in Wasserlösung teilweise dissoziiert.

Unter den Ammoniumboraten kristallisiert wiederum das Pentaborat am leichtesten.

Von Baryum habe ich ebenfalls einige Borate dargestellt. Die Analysen sind bei GMELIN-KRAUT zu finden.

Baryummonoborate bekam ich von den Formeln:

A. $BaO.B_2O_3.2H_2O$. Kristallinisches Pulver.

B. $BaO.B_2O_3.4H_2O$. Kurze vierseitige Prismen.

Baryumsesquiborat, $2BaO.3B_2O_3.7H_2O$. Bildete eine amorphe, voluminöse Fällung.

Diese Salze wurden folgendermaßen bereitet. Bei schnellem Zusatz von Borsäurelösung zu überschüssigem Barytwasser entsteht das Sesquiborat. Wird dieses mit dem Barytwasser gekocht, entsteht das Monoborat mit 2 Mol. Wasser. Bei langsamem Zusatz von heißer Borsäurelösung zu überschüssigem heißem Barytwasser, löst sich die erst entstehende Fällung, und das Monoborat mit 4 Mol. Wasser kristallisiert beim Erkalten der Flüssigkeit allmählich aus.

Das Monoborat schmilzt erst bei Weißglut und erstarrt dann unter knisterndem Geräusch zu lauter vierseitigen Kristallprismen.

Ich habe übrigens untersucht, wieviel Borsäure einige stärkere Basen auf nassem Wege binden können. Die Oxydhydrate oder die durch Fällen mit Natriumpentaboratlösung erzeugten Borate wurden mit konzentrierten, warmen Borsäureauflösungen digeriert und dann durch starkes Auspressen von der Flüssigkeit getrennt. Die von Baryum, Calcium und Blei so erhaltenen amorphen Borate zeigten annähernd die Zusammensetzung von Triboraten. Magnesium und Silber ergaben Diborate. Zink und Kupfer lieferten stark zersetzte Monoborate.

Kalmar (Schweden), Chemische Versuchsstation.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1906.

Zur Konstitution der Platinbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

IV. Mitteilung.

1. Über s-Platoäthylendiamin-Äthylenchlorid.[1]

$$C_2H_4<\begin{matrix}Cl.NH_2.Pt.C_2H_4.Cl\\ Cl.NH_2.Pt.C_2H_4.Cl\end{matrix}.$$

In einer früheren Mitteilung[2] versprach ich eine nähere Untersuchung einer seinerzeit von GRIESS und MARTIUS[3] aus dem Äthylendiaminsalz von ZEISEs Säure durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Verbindung, welcher die genannten Forscher die Formel $C_2H_4N_2H_4$. $PtCl_2$ zuschrieben. Die gegenwärtige Arbeit, bei der ich mich der geschickten Unterstützung des Herrn Mag. BJÖRN-ANDERSENS zu freuen hatte, wird zeigen, daſs das Salz von GRIESS und MARTIUS identisch ist mit dem von mir früher[4] dargestellten nadeligen (nicht, wie GRIESS und MARTIUS angaben, blättrigen) s-Platoäthylendiaminchlorid, daſs sich aber als Übergangsprodukt eine neue Verbindung, s-Platoäthylendiamin-Äthylenchlorid, bildet, so daſs die Umsetzung allerdings verwickelter, als GRIESS und MARTIUS annahmen, aber vollständig normal verläuft.

Zur Darstellung des Äthylendiaminsalzes von ZEISEs Säure wurden 20 g Natriumplatinchlorid entwässert und wie früher[5] in Wasserstoff-Platosemiäthylenchlorid verwandelt. Zu weingeistigem Filtrat von Chlornatrium wurden 20 ccm Wasser gesetzt, und die

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **25**, 377.
[2] *Z. anorg. Chem.* **24**, 162 Note.
[3] *Ann. Chem. Pharm.* **120**, 225.
[4] *Journ. prakt. Chem.* **39**, 4.
[5] *Z. anorg. Chem.* **24**, 165.

Flüssigkeit bei 20 mm Druck auf dem Wasserbade zur Kristallisation eingeengt. Die Kristalle wurden in wenig Wasser gelöst und von einigen Unreinigkeiten abfiltriert. Das gesamte Volum des Filtrates und Waschwassers betrug etwa 25 ccm. Hierzu wurde eine Lösung von 2.5 g Äthylendiaminchlorhydrat gefügt und die Flüssigkeit in Vakuum neben Vitriolöl und Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, bis nach einigen Tagen etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit verdunstet und sich grofse, braungelbe, schlecht ausgebildete Kristalle ausgeschieden hatten. Dieselben wurden herausgenommen, mit salzsaurem Wasser gewaschen und zuerst zwischen Fliefspapier, dann im Vakuum neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 8.5 g. Mit einer Lösung von Platodiamminchlorid übergossen lieferte eine kleine Probe der Kristalle sofort Platodiammin-Platosemiäthylenchlorid:[1] sie enthielten daher ZEISEs Säure als wesentlichen Bestandteil.

0.6584 g der Kristalle lieferten nach Schmelzen mit Soda 0.3554 g Platin und verbrauchten 57.0 ccm einer Silbernitratlösung, deren 1 ccm = 0.008357 g Chlor.

Rechn. für $C_2H_4N_2H_6(Pt.C_2H_4.Cl_3)_2$:			Gefunden:
Pt	390	54.09	53.98 %
6 Cl	213	29.53	29.06

Die Mutterlauge von den Kristallen hielt einen hellgelben, fein kristallinischen Niederschlag aufgeschlemmt, ohne Zweifel durch Zersetzung des beschriebenen Äthylendiaminsalzes mit Wasser gebildet (siehe unten). Um weiterer Zersetzung vorzubeugen, wurde die filtrierte Flüssigkeit im Vakuum neben Vitriolöl, aber ohne Kalihydrat, verdunstet. Hierdurch wurde jedoch nicht das Äthylendiaminsalz von ZEISEs Säure, sondern kleine rotbraune Kristalle erhalten, in Wasser mit rotbrauner Farbe löslich und mit Platodiamminchlorid Magnussalz liefernd. Es hatte sich daher das saure Platinchlorürdoppelsalz von Äthylendiamin gebildet:

$$C_2H_4N_2H_6(Cl_2.Pt.C_2H_4.Cl)_2 + 2HCl = C_2H_4N_2H_6(Cl_2.Pt.Cl_2H)_2 + 2C_2H_4.$$

Das Äthylendiaminsalz von ZEISEs Säure ist in schwacher Salzsäure und in einer Lösung von Äthylendiaminchlorhydrat ohne Zersetzung löslich.

Werden dagegen 5 g des reinen, gepulverten Salzes mit 60 ccm kaltem Wasser übergossen, so löst es sich allerdings, aber scheidet

[1] *Z. anorg. Chem.* **24**, 166.

fast augenblicklich einen hellgelben, äufserst kleinkristallinischen Niederschlag ab, und die gelbe Lösung wird gleichzeitig stark sauer. Nach ein paar Stunden wurde filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, worin er ganz unlöslich scheint, und an der Luft getrocknet. Ausbeute 1.3 g. Die lufttrockene Verbindung verliert nichts in trockenem Vakuum.

0.4220 g ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.2528 g Platin und verbrauchten 27.6 ccm obiger Silbernitratlösung.

0.3601 g lieferten 14.4 ccm Stickstoff, feucht gemessen bei 20° und 755 mm Druck.

Rechn. für $s\text{-}C_2H_4<\begin{matrix}Cl.NH_2.Pt.C_2H_4.Cl\\ Cl.NH_2.Pt.C_2H_4.Cl\end{matrix}$:

			Gefunden:
2 Pt	390	60.19	59.91 %
4 Cl	142	21.91	21.96
2 N	28	4.32	4.60

Die Verbindung hat sich hiernach aus dem Äthylendiaminsalz von ZEISES Säure einfach unter Abspaltung von Chlorwasserstoff gebildet:

$$C_2H_4<\begin{matrix}NH_3.Cl.Cl.Pt.C_2H_4.Cl\\ NH_3.Cl.Cl.Pt.C_2H_4.Cl\end{matrix} = C_2H_4<\begin{matrix}Cl.NH_2.Pt.C_2H_4.Cl\\ Cl.NH_2.Pt.C_2H_4.Cl\end{matrix} + 2\,HCl,$$

ganz wie COSSAS Ammoniumsalz unter Abspaltung von Chlorwasserstoff PEYRONES Chlorid, oder wie das Pyridinsalz des Platosemipyridinchlorids s-Platopyridinchlorid liefert.[1]

Bei dem Prozefs wird somit Salzsäure frei, und bei einer gewissen Konzentration derselben findet keine weitere Zersetzung statt. Auch löst sich das im Wasser unlösliche hellgelbe Salz in Salzsäure unter Wiederbildung des Äthylendiaminsalzes von ZEISES Säure, so dafs der Prozefs reziprok ist.

Das ursprüngliche Filtrat von s-Platoäthylendiamin-Äthylenchlorid wurde in Vakuum neben Vitriolöl und Kalihydrat verdunstet und lieferte das Äthylendiaminsalz von ZEISES Säure, diesmal jedoch in zentimeterlangen Prismen. Dieselben lieferten mit Platodiamminchlorid sofort Platodiammin-Platosemiäthylenchlorid in gewöhnlicher Gestalt und enthielten 54.33 % Pt und 29.00 % Cl (Rechnung 54.09 und 29.53).

1 g des Äthylendiaminsalzes von ZEISES Säure wurde mit 12 ccm kaltem Wassers behandelt, der Niederschlag abfiltriert und das

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* 25, 363.

Filtrat mit ganz verdünntem Natron neutralisiert, wo eine weitere Fällung entstand und die Flüssigkeit sich allmählich entfärbte. Letzterer Niederschlag bestand wieder aus s-Platoäthylendiamin-Äthylenchlorid (gef. 59.97 % Pt, 21.49 Cl; Rechnung 60.19 und 21.91), und die Verbindung entstand somit hier ganz analog mit der Bildung von Zeises Verbindung: $Cl.NH_3.Pt.C_2H_4.Cl$ aus seinem Ammoniumsalz: $NH_4.Cl.Cl.Pt.C_2H_4.Cl$ und Natron. Auch die andere Weise, auf welche Zeise sein $Cl.NH_3.Pt.C_2H_4.Cl$ erhielt, nämlich durch Versetzen seines Kaliumsalzes mit Ammoniak, läfst sich zur Darstellung der Äthylendiaminverbindung verwenden. 1 g Kaliumplatosemiäthylenchlorid in 10 ccm Wasser gelöst, wurden mit 3 ccm einer Äthylendiaminhydratlösung (1 + 20) gefällt. Der gelbe Niederschlag, mit Wasser gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet, enthielt 60.26 % Pt und 21.51 Cl (Rechnung 60.19 und 21.91).

Griess und Martius erhielten aber ihr Salz beim Erwärmen des Äthylendiaminsalz von Zeises Säure mit Wasser. Daher wurde das letztgenannte Salz mit Wasser übergossen und in siedendes Wasser gesetzt.[1] Hierbei löst sich alles unter Gasentwickelung. Beim Erkalten schied die Lösung gelbe Nadeln (nicht Blättchen) von meinem s-Platoäthylendiaminchlorid[2] ab, welches durch seine Reaktion mit Kaliumbijodid und durch Überführung in Platoäthylendiamin-Amminchlorid und Fällung mit Kaliumplatochlorid identifiziert wurde. Bessere Ausbeute an s-Platoäthylendiaminchlorid erhält man bei Kochen von Zeises Äthylendiaminsalz mit Äthylendiaminchlorhydrat, doch tritt auch hier teilweise Zersetzung ein:

$$C_2H_4<\begin{matrix}NH_3.Cl_2.Pt.C_2H_4.Cl\\NH_3.Cl_2.Pt.C_2H_4.Cl\end{matrix} + \begin{matrix}Cl.NH_3\\Cl.NH_3\end{matrix}>C_2H_4 =$$
$$C_2H_4<\begin{matrix}NH_3.Cl_2.Pt.Cl_2.NH_3\\NH_3.Cl_2.Pt.Cl_2.NH_3\end{matrix}>C_2H_4 + 2C_2H_4$$

und

$$C_2H_4<\begin{matrix}NH_3.Cl_2.Pt.Cl_2.NH_3\\NH_3.Cl_2.Pt.Cl_2.NH_3\end{matrix}>C_2H_4 - 4HCl = 2C_2H_4<\begin{matrix}Cl.NH_2\\Cl.NH_2\end{matrix}>Pt.$$ [3]

Auch beim Kochen von s-Platoäthylendiamin-Äthylenchlorid mit Äthylendiaminchlorhydrat entsteht s-Platoäthylendiaminchlorid:

[1] Bei längerem Erhitzen tritt völlige Zersetzung ein. Wahrscheinlich wirkt das freiwerdende Äthylen zersetzend, denn s-Platoäthylendiaminchlorid verträgt sonst Verdampfen mit verdünnter Salzsäure bis zur Trockne.

[2] d. h. Platosemidi-Äthylendiaminchlorid, *Journ. prakt. Chem.* [2] **39**, 2.

[3] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **25**, 374.

$$C_2H_4<\begin{matrix}Cl\,NH_2.Pt.C_2H_4.Cl\\Cl.NH_2.Pt.C_2H_4.Cl\end{matrix} + \begin{matrix}Cl.NH_2\\Cl.NH_2\end{matrix}>C_2H_4 = C_2H_4<\begin{matrix}Cl.NH_2.Pt\,Cl_2.NH_2\\Cl.NH_2.Pt.Cl_2.NH_2\end{matrix}>C_2H_4+2C_2H_4$$

und

$$C_2H_4<\begin{matrix}Cl.NH_2.Pt.Cl_2.NH_2\\Cl.NH_2.Pt.Cl_2.NH_2\end{matrix}>C_2H_4 - 2HCl = 2C_2H_4<\begin{matrix}Cl.NH_2\\Cl.NH_2\end{matrix}>Pt.$$

Äthylendiaminsalz von Wasserstoff-
Platosemiäthylendiaminchlorid.

2. Über einige Platosodimethylamin-Amminsalze.

In meiner dritten Mitteilung[1] wies ich nach, dafs diejenigen Formeln für REISETs 2. Chlorid und für PEYRONES Chlorid, welche CLEVE und BLOMSTRAND diesen Verbindungen zugeteilt hatten, nach allen vorliegenden Beobachtungen umzutauschen sind, so dafs die symmetrische Formel $Cl.NH_3.Pt.NH_3.Cl$ dem Chlorid von PEYRONE, die asymmetrische $Cl.Pt.NH_3.NH_3.Cl$ dem 2. Chlorid von REISET zukommt. Die Frage hat eine ziemlich weitreichende Bedeutung, weil sie alle Platosammin- und Platinamminsalze sowie alle die Verbindungen, welche BLOMSTRAND Platosemidiammin- und Platinsemidiamminsalze nannte, berührt.

Indessen vermifst man noch einen direkten Beweis für die Richtigkeit der neuen Auffassung. Eine solche würde vorliegen, sofern es gelang einen Fall aufzufinden, wo PEYRONEs Chlorid mit einem Amin (s), und die dem Chlorid von PEYRONE entsprechende Verbindung von s mit Ammoniak (a) isomere Verbindungen gaben. Ein solches Verhältnis kann nämlich nur die symmetrische Verbindung zeigen. Die asymmetrische mufs notwendig in beiden Fällen dieselbe Verbindung liefern:

$$Cl.Pt.a.a.Cl + 2s = Cl.s.s.Pt.a.a.Cl \text{ und } Cl.Pt.s.s.Cl + 2a = Cl.a.a.Pt.s.s.Cl.$$

Die symmetrische scheint dagegen unter günstigen Umständen zwei Verbindungen liefern zu müssen:

$$Cl.a.Pt.a.Cl + 2s = Cl.s.a.Pt.a.s.Cl \text{ und } Cl.s.Pt.s.Cl + 2a = Cl.a.s.Pt.s.a.Cl,$$

wo es doch kaum möglich sein wird, zu entscheiden, welches der beiden Salze der einen und welches der anderen Formel entspricht.

Vor einigen Jahren hat nun Professor E. KOEFOED[2] in einer Arbeit über HADOWs grünes Salz[3] und analoge Verbindungen, beim

[1] *Z. anorg. Chem.* 25, 353.

[2] Om nogle Nitroso-Platinammoniakforbindelser, Kjöbenhaven 1894, S. 60.

[3] *Journ. Chem. Soc.* [2] 4 (1866), 345. Auch GMELIN-KRAUTS Handbuch 3, 1153.

Versetzen einer etwa 40° warmen Lösung von 20 g Kaliumplatochlorid in 150 ccm Wasser mit 15 g einer 33 %igen Dimethylaminlösung und Stehenlassen, ein Salz in schönen, goldgelben, blättrigen Kristallen, jedoch nicht in grofser Menge, erhalten. Dieselben bildeten sechsseitige, anscheinend monoklinische Tafeln von 125.5 und 109° und enthielten 54.56 % Pt, 20.14 % Cl, 8.07 % N. Sie bestanden somit aus $Pt([CH_3]_2NH)_2Cl_2$ (Rechnung 54.77, 19.94, 7.87). Nach vielen Analogien sollte diese Verbindung dem Chlorid von PEYRONE entsprechen. Hiergegen sprechen doch nach KOEFOED zwei Gründe. Erstens löst sich das Salz schwierig selbst in kochender Dimethylaminlösung, und das in einer verhältnismäfsig reichlichen Menge der Base gelöste scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder ab. Dann aber liefert das Salz mit Ammoniak und PEYRONES Chlorid mit Dimethylamin zwei verschiedene gemischte Platodiamminsalze, von welchen das erste ein chamoisfarbenes, das letztere ein karmoisinrotes Magnussalz ergibt. Auch nicht mit REISETS 2. Chlorid fand KOEFOED sein Dimethylamin-Platinchlorür analog: das aus REISETS 2. Chlorid mit Dimethylamin gebildete Platodiamminsalz lieferte ihm ein von den beiden obigen verschiedenes Magnussalz. Er denkt sich nun die Möglichkeit, dafs die rätselhafte Verbindung selbst ein Magnussalz sein könnte, z. B. (d = Dimethylamin):

$$Pt\!<\!\begin{matrix}d.d.Cl\\ d.d.Cl\end{matrix},\ PtCl_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}Pt\!<\!\begin{matrix}d.Cl\\ d.d.Cl\end{matrix}\\ Pt\!<\!\begin{matrix}d.d.Cl\\ d.Cl\end{matrix}\end{matrix},\ PtCl_2,$$

mufs aber auch diese Vermutung aufgeben, weil das Salz bei Erwärmen mit der berechneten Menge $^1/_{10}$ n. Silbernitrat leicht zersetzt wurde und dabei annähernd die aus der Formel Ptd_2Cl_2 berechnete Menge weifses Chlorsilber, aber gar kein blafsrotes Silberplatochlorid lieferte. Aufserdem gab die davon filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure das ursprüngliche Chlorid, hielt somit zweifelsohne das Nitrat $Ptd_2(NO_3)_2$. Durch diesen Versuch ist es auch, obwohl KOEFOED dieser Möglichkeit nicht gedenkt, ausgeschlossen, dafs die fragliche Verbindung analog mit COSSAS Platodiammin-Platosemiamminchlorid, somit

$$Pt\!<\!\begin{matrix}d.d.Cl.Cl.Pt.d.Cl\\ d.d.Cl.Cl.Pt.d.Cl\end{matrix}$$

zusammengesetzt wäre. Dann würde nämlich der Silberniederschlag

nicht aus AgCl, sondern aus Ag.Cl.Cl.Pt.d.Cl[1] bestanden und die Lösung nicht $Ptd_2(NO_3)_2$, sondern $Ptd_4(NO_3)_2$ enthalten haben.

Für KOEFOEDs Arbeit waren diese Verhältnisse nur Nebensache, und er geht deshalb auf dieselben nicht genauer ein. Es ist jedoch klar, dafs, sofern es dargetan werden kann, dafs KOEFOEDs Dimethylamin-Platinchlorür, was nach der Darstellungsweise jedenfalls wahrscheinlich, doch dem Chlorid von PEYRONE entspricht, so wird sein obiges Verhalten einen direkten Beweis für den symmetrischen Bau des letztgenannten Salzes darstellen. Darum habe ich die Sache einer eingehenderen Untersuchung wert gefunden.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Dimethylamin wurde aus p-Nitrosodimethylanilin dargestellt. Die vollständige Löslichkeit seines Chlorhydrats in Chloroform zeigte, dafs es von Ammoniak und Methylamin völlig frei war.

Zur Darstellung von KOEFOEDs Dimethylamin-Platochlorid versetzt man 100 ccm einer 10 $^0/_0$igen Lösung von Kaliumplatochlorid mit 20 ccm einer 30 $^0/_0$igen wässerigen Dimethylaminlösung. In der verschlossenen Flasche beginnen sich bald gelbe, blätterige Kristalle abzuscheiden. Nach zwölf Stunden ist die rote Farbe der Flüssigkeit völlig verschwunden. Die reichlich ausgeschiedenen Kristalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, bis eine Probe des Waschwassers nicht sogleich durch Silbernitrat getrübt wird, dann mit Weingeist von 95 $^0/_0$ Tr., der nicht löst, und an der Luft getrocknet. Ausbeute nur 5 g, weil etwas in dem gleichzeitig gebildeten Ptd_4Cl_2 oder in dem überschüssigen Dimethylamin sich löst. Jedenfalls kann aus der Mutterlauge etwas weniger reines Salz durch Salzsäure abgeschieden werden. Das Hauptprodukt ist sogleich rein; es ist schwefelgelb mit schwach grünlicher Nuance und zeigt unter dem Mikroskop stark erodierte, zerrissene und schlecht ausgebildete Blätter, läfst sich aber aus heifsem, salzsaurem Wasser fast ohne Verlust umkristallisieren und zeigt dann blanke, gut ausgebildete rhombische und sechsseitige Tafeln, wie es KOEFOED (aus warmer Lösung) erhielt. In kaltem Wasser sehr schwer, in Salzsäure noch schwieriger löslich.

Zuerst will ich nun zeigen, dafs KOEFOEDs Salz in der Tat dem Chlorid von PEYRONE entspricht.

Erstens ergab das dem letzteren entsprechende s-Platosopyridinchlorid beim Auflösen in Dimethylamin, und KOEFOEDs Salz beim Lösen in wässerigem Pyridin identische Verbindungen.

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **24**, 178.

1 g s-Platopyridinchlorid (früher Platosemidipyridinchlorid) löst sich bei Erwärmen auf dem Wasserbad mit 20 ccm 15 $^0/_0$ iger Dimethylaminlösung in einer kleinen Flasche, mit Uhrglas bedeckt, beim häufigen Umschütteln, allerdings etwas langsam, aber vollständig, zu farbloser Flüssigkeit. Ebenfalls lieferte 1 g von Koefoeds Salz bei Erwärmen mit Pyridinlösung eine völlig farblose Flüssigkeit.

Beide Lösungen ergaben bei Verdunsten im Zug dicke Sirupe, ohne zu kristallisieren. Neben Vitriolöl trockneten beide zu gummiartigen, durchsichtigen, amorphen Massen ein. Die verdünnten wässerigen Lösungen beider, mit ein paar Tropfen n. Salzsäure angesäuert, lieferten mit Kaliumplatochlorid reichliche, braungelbe Niederschläge von sehr kleinen Nadeln, welche, aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, langsam gröfsere Kristalle abschieden. Dieselben zeigten in beiden Fällen unter dem Mikroskop rhombische Tafeln, unter einem Winkel von 59—60 ^{0} abgeschnitten, nicht selten zu Zwillingen mit einspringenden Winkeln verwachsen, und sehr schwach dichroitisch.

Noch sicherer zeigt sich Koefoeds Salz dem Chlorid von Peyrone entsprechend dadurch, dafs das daraus mit Ammoniak sowie das aus Peyrones Chlorid mit Dimethylamin entstehende gemischte Platodiamminchlorid beide beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure sowohl Ammoniak wie Dimethylamin abspalten unter Bildung von identischen Verbindungen $\dot{P}tadBr_2$. Das ist eben ein Hauptunterschied zwischen den aus Peyrones Chlorid und Reisets zweitem Chlorid[1] abgeleiteten gemischten Platodiamminsalzen.

25 ccm einer 10 $^0/_0$ igen Lösung von dem aus Koefoeds Salz und Ammoniak gebildeten Platodiamminsalz wurden mit 25 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure in einer mit Uhrglas bedeckten Flasche, die von dem Gemenge fast vollständig angefüllt wurde, eine Stunde in siedendem Wasser erhitzt. Dadurch wurde die Flüssigkeit stark orangegelb und lieferte, mit dem Wasserbade erkaltet, voluminöse Büschel zentimeterlanger, gelber, seidenglänzender Nadeln, welche fast die ganze Flüssigkeit durchsetzten. Unter dem Mikroskop zeigten sie sich parallel verwachsen, daher stark gestreift, und schief abgeschnitten, übrigens nicht gut ausgebildet. Mit kaltem Wasser vor der Saugpumpe säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, wogen sie 1.95 g. Die von den Kristallen abgegossene

[1] Vergl. *Z. anorg. Chem.* 25, 354—355 und *Journ. prakt. Chem.* [2] **33**, 510. 514. 523. 525. 528.

Flüssigkeit lieferte bei weiterem Erhitzen noch 0.3 g, zusammen 2.25 g (Rechn. 2.94). Unlöslich in bromwasserstoffsaurem Wasser, fast unlöslich in kaltem reinen, leichter in heifsem Wasser mit gelber Farbe löslich und daraus umkristallisierbar, etwas in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Weingeist löslich. Das Salz verliert bei 97° nur Spuren.

0.4063 g (bei 97° getr.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0.1888 g Pt und 0.3655 g AgBr, d. h., hielten 46.47 % Pt und 38.28 % Br (Rechn. für $PtdaBr_2$ = 46.76 und 38.37).

25 ccm der 10 %igen Lösung des aus PEYRONES Chlorid und Dimethylamin dargestellten gemischten Platodiamminchlorids lieferten, genau wie oben mit Bromwasserstoffsäure behandelt, 2.3 g $PtdaBr_2$, in allen Beziehungen mit dem obigen identisch und 46.61 % Pt, 38.48 % Br enthaltend.

Von beiden Produkten lösten sich je 0.5 g auf dem Wasserbade sehr leicht in 10 ccm 10 %igem Ammoniak zu völlig farblosen Lösungen, welche, im Zug verdunstet, zu farblosen, warzigen Kristallmassen eintrockneten. Diese Salze, jedes für sich in Wasser gelöst, und die filtrierten Lösungen mit einem Tropfen n. Salzsäure angesäuert, wurden mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Chlorsilber geschüttelt und die Filtrate mit Kaliumplatochlorid gefällt. Beide Lösungen lieferten dabei sofort identische, bräunlich-chamois bis rotbraun gefärbte Doppelchloride von glänzenden, rhombischen Tafeln, unter einem Winkel von sehr nahe 52° abgeschnitten. Beide Doppelsalze verwitterten schnell an der Luft und hielten, neben Schwefelsäure getrocknet, 61.90 und 61.97 % Pt und 22.45 u. 22.48 % Cl (Rechn. für $Ptda_3Cl_2$, $PtCl_2$ = 62.10 u. 22.61 %).

Endlich hält es allerdings schwer, KOEFOEDS Dimethylamin-Platinchlorür in heifser Dimethylaminlösung unter gewöhnlichen Verhältnissen aufzulösen. Aber in kaltem, wässerigen Dimethylamin löst es sich, obwohl langsam, zu $Pt.d_4Cl_2$ vollständig auf, aus welchem ich nicht nur das Platochlorid-Doppelsalz, sondern auch die dem zweiten Chlorid von REISET entsprechende Verbindung dargestellt und analysiert habe. Die letztere ist von KOEFOEDS Salz ganz verschieden und liefert mit Ammoniak ein ganz anderes gemischtes Platodiamminsalz, dagegen mit dem identisch, welches aus REISETS zweitem Chlorid und Dimethylamin erhalten wird.

Auch bei Erwärmen von 1 g von KOEFOEDS Salz mit 10 ccm 30 %igem Dimethylamin in verschlossenem Rohr (in Wasser von 50—60°) erhält man bei zeitweiligem Schütteln nach einigen Stunden

eine völlig farblose Lösung, die beim Erkalten nichts ausscheidet und nach Verdunsten im Zug eine wulstige Kristallmasse liefert, welche sich in Wasser leicht löst und, nach Ansäuerung mit Salzsäure, durch Kaliumplatochlorid sofort und anscheinend vollständig als Ptd_4Cl_2, $PtCl_2$ gefällt wird.

3 g von KOEFOEDS Salz wurden mit 15 g 30 $^0/_0$igem wässerigem Dimethylamin und 8 ccm Wasser in verschlossener Flasche kalt hingestellt. Im Verlauf von ein paar Wochen, wo die Flasche häufig geschüttelt wurde, löste sich alles zu farbloser Flüssigkeit, die in Zug zu wulstiger Kristallmasse verdunstete. Dieselbe sollte theoretisch 3.76 g Ptd_4Cl_2 halten und daher mit 33.85 g Wasser eine 10 $^0/_0$ige Lösung liefern. Von dieser wurden 10 ccm, nach deutlicher Ansäuerung mit ein paar Tropfen n. Salzsäure, mit 10 ccm 10 $^0/_0$iger Kaliumplatochloridlösung gefällt. Der hellschokoladenfarbene Niederschlag zeigte unter dem Mikroskop kleine, ganz schmal andreaskreuzähnliche, jedenfalls an beiden Enden geklüftete Kristalle. Mit Wasser, dann mit Weingeist gewaschen, verlor das lufttrockene Doppelsalz nur Spuren neben Vitriolöl oder bei 97° und hielt, so getrocknet, 54.82 $^0/_0$ Pt und 19.92 $^0/_0$ Cl (Rechn. für Ptd_4Cl_2, $PtCl_2$: 54.78 u. 19.94).

Die rückständigen 27.5 ccm des Platodi-Dimethylaminchlorids wurden in mit Uhrglas bedeckter Flasche mit dem gleichen Vol. destillierter Bromwasserstoffsäure im Wasserbad erhitzt. Sehr bald schieden sich gelbe Kristalle ab, deren Menge bei weiterem Erhitzen sehr erheblich zunahm. Nach vollständiger Abkühlung wurden dieselben abfiltriert (sie zeigten unter dem Mikroskop kurze Prismen, zu eigentümlichen, schwer zu beschreibenden, oftmals krummen Aggregaten verwachsen) mit Bromwasserstoffwasser, das sehr wenig, schliefslich mit etwas Weingeist, der erheblich mehr löst, gewaschen. Das lufttrockene Salz (Ptd_2Br_2) löste sich recht leicht in heifsem, verdünntem Ammoniak. Letztere Lösung lieferte beim Verdunsten in Zug ein etwas schwer lösliches, hübsches, kristallinisches Bromid ($Ptd_2a_2Br_2$), das mit Chlorsilber und Wasser digeriert, das entsprechende Chlorid lieferte. Auch letzteres ist nicht leicht löslich (es bedarf etwa 40 Teile kaltes Wasser zur Lösung). Die Lösung lieferte beim Verdunsten im Zug flache, diamantglänzende Nadeln, gewöhnlich unter einem Winkel von etwa 68° (unter dem Mikroskop gemessen) abgeschnitten. Die gesättigte wässerige Lösung wird durch 4 Vol. absoluten Alkohol fast vollständig gefällt. Das lufttrockene Salz verliert neben Vitriolöl oder bei 97° nur schwache Spuren.

0.2221 g (bei 97° getr.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.1104 g Pt und 0.1637 g AgCl. Gef. 49.71 % Pt u. 18.23 Cl (Rechn. für $Ptd_2a_2Cl_2$ = 50.00 und 18.21).

Beim Lösen in Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit 10 %igem Kaliumplatochlorid bildete sich nach kurzem Stehen ein rotgelbes Magnussalz in langen, dünnen Nadeln, welche neben Vitriolöl oder bei 97° nur Spuren verloren.

0.3583 g (bei 97° getr.) lieferten 0.2124 g Pt und 0.3122 g AgCl. Gef. 59.28 % Pt, 21.56 Cl (Rechn. für $Ptd_2a_2Cl_2, PtCl_2$ = 59.46 und 21.65).

Mit diesen Verbindungen vollständig identisch sind nun diejenigen, welche beim Erwärmen von Reisets zweitem Chorid mit wässerigem Dimethylamin erhalten werden. Die Auflösung geschieht ziemlich leicht. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung in offener Schale auf dem Wasserbade, verjagt man das meiste überschüssige Dimethylamin. Bei freiwilligem Verdampfen erhält man dann diamantglänzende, in etwa 40 Teile kaltem Wasser lösliche Nadeln. Letztere Lösung, mit ein paar Tropfen n. Salzsäure angesäuert, wird durch 4 Vol. absoluten Alkohol fast vollständig gefällt. Das Salz zeigt unter dem Mikroskop flache Nadeln, unter etwa 68° abgeschnitten, und hält 49.83 % Pt, 18.09 Cl (Rechn. 50 und 18.21). Das daraus erhaltene Magnussalz ist von dem oben beschriebenen nicht zu unterscheiden und hielt 59.52 % Pt, 21.58 Cl (Rechn. 59.46 und 21.65).

Hiermit ist es sowohl direkt wie indirekt bewiesen, dafs Koefoeds Dimethylaminsalz mit Peyrones Chlorid analog ist.

10 g von Koefoeds Salz löst sich beim Erwärmen mit Ammoniak auf dem Wasserbade in einer mit einem Uhrglas bedeckten Flasche unter kräftigem Umschütteln. Das farblose Filtrat, im Zug bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, läfst einen dicken Sirup, der doch allmählich zur farblosen, strahligen Kristallmasse erstarrt. Dieses Salz, $Ptd_2a_2Cl_2$, soll der Kürze halber im folgenden mit A bezeichnet werden.

Andererseits lösen sich 10 g von Peyrones Chlorid genau auf dieselbe Weise recht leicht in 40 ccm Wasser + 30 ccm einer 30 %igen Dimethylaminlösung zur farblosen Flüssigkeit, die im Zug einen Sirup liefs, welcher erst neben Vitriolöl zu einer Masse ziemlich grofser, aber schlecht ausgebildeter, klarer Tafeln erstarrte. Dieses Salz, $Pta_2d_2Cl_2$, soll im Folgenden mit B bezeichnet werden.

Da es, nach dem im vorhergehenden (und im folgenden) Angeführten zu befürchten war, dafs diese Salze, wenn nicht identisch,

doch leicht in einander übergehen würden, habe ich nicht versucht sie zu reinigen, wozu auch wenig Veranlassung vorlag, da sie aus reinen Materialien und durch sehr glimpfliche Operationen dargestellt waren, sondern vorgezogen, ihre leicht in reinem Zustande zu erhaltenden Platinchlorürdoppelsalze zu untersuchen. Doch will ich gleich bemerken, dafs die zwei Platodiamminsalze auch gegen andere Reagentien sich verschieden verhalten.

So gibt eine 10 $^0/_0$ige Lösung von A mit 10 $^0/_0$iger Jodkaliumlösung erst nach 12—24stündigem Stehen gelbe, schon vor dem blofsen Auge deutliche, blanke Blätter, die sich unter dem Mikroskop als aus parallel zusammengewachsenen Nadeln bestehend zeigen, und daher (unter fast geraden Winkeln) gezahnt erscheinen.

Dagegen liefert eine 10 $^0/_0$ige Lösung von B unter denselben Bedingungen fast sogleich einen gelben, pulverförmigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop gesehen, aus sehr kleinen, an beiden Enden stark zugespitzten Nadeln besteht.

Gegen eine 10 $^0/_0$igen Lösung von Kaliumplatochlorid[1] verhalten A und B sich folgendermafsen:

A.

Die frisch und kalt bereitete, 10 $^0/_0$ige Lösung von A, mit einem Tropfen n. Salzsäure angesäuert, liefert mit Kaliumplatochlorid sofort einen chamoisfarbenen Niederschlag dünner, unter dem Mikroskop vier- und sechsseitiger Nadeln, nicht erkennbar dichroitisch. Das Salz wird mit kaltem Wasser, das sehr wenig löst, schliefslich mit Weingeist gewaschen. Das lufttrockene Salz verliert neben Vitriolöl oder bei 97° nur Spuren.

0.3907 g (bei 97° getr.) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0.2318 g Pt und 0.3418 g AgCl d. h. 59.33 $^0/_0$ Pt und 21.64 $^0/_0$ Cl (Rechn. für $Ptd_2a_2Cl_2.PtCl_2$: 59.45 und 21.64).

Wird die frisch bereitete 10 $^0/_0$ige Lösung von A mit dem gleichen Vol. n. Salzsäure versetzt, scheidet Kaliumplatochlorid ebenfalls chamoisfarbenes Salz, nur in gröfseren und dickeren Nadeln, aber auch nicht dichroitisch.

Hat aber die 10 $^0/_0$ige Lösung von A längere Zeit, z. B. einige Tage, gestanden, so scheiden sich sowohl in der nur angesäuerten wie in der mit ihrem gleichen Volum n. Salzsäure gemischten Lösung

---

[1] Diese wurde immer kalt bereitet und in wenig mehr als der berechneten Menge angewandt.

mit Kaliumplatochlorid ausschliefslich lange, dünne, karmoisinrote Nadeln ab. Dieselben zeigen sich, wenn sie etwas gröfser sind, unter dem Mikroskop unter einem Winkel von 35—38° schief abgeschnitten und deutlich dichroitisch (|| karmoisinrot, + blafsgräulich chamois). Auch sind sie leichter löslich als das chamoisfarbene Salz. Vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser, und, wenn das Filtrat nicht mehr durch Weingeist gefällt wird, mit Weingeist von 95 % gewaschen und lufttrocken, verlieren sie neben Vitriolöl langsam 2.61—2.75 % Wasser (Rechnung für $Ptd_2a_2Cl_2$, $PtCl_2$, H_2O = 2.67), dann nichts bei 97°.

0.3695 g (aus der nur angesäuerten salzsauren Lösung; bei 97° getr.) ergaben 0.2189 g Pt und 0.3227 AgCl d. h. 59.24 % Pt und 21.58 % Cl.

0.4058 g (aus stark salzsauren Lösung; bei 97° getr.) ergaben 0.2410 g Pt und 0.3538 AgCl d. h. 59.39 Pt und 21 60 Cl (Rechn. für $Ptd_2a_2Cl_2$, $PtCl_4$ = 59.45 und 21.64).

Werden obige Versuche wiederholt, aber so, dafs man die karmoisinroten Nadeln unter der Flüssigkeit stehen läfst, so verwandeln sie sich im Verlauf von höchstens 48 Stunden in das chamoisgelbe Salz, das hier in ziemlich grofsen, chamoisgelben Nadeln auftritt, welche lufttrocken neben Vitriolöl nichts, bei 97° nur schwache Spuren verlieren.

0.3801 g (bei 97° getr.) lieferten 0.2262 g Pt u. 0.3300 AgCl d. h. 59.51 % Pt und 21.48 % Cl.

B.

Die 10 %ige Lösung von B, mit n. Salzsäure eben angesäuert, erstarrt mit Kaliumplatochlorid zu einem Magma von feinen, karmoisinroten, dichroitischen Nadeln, die, wie oben gewaschen, in lufttrockenem Zustande neben Vitriolöl langsam 2.72 % Wasser (1 Mol. = 2.67) verlieren und dann nichts bei 97°.

0.3575 g (bei 97° getr.) lieferten 0.2121 g Pt (59.33 %) u. 0.3124 g AgCl (= 21.64 % Cl).

Wird der Versuch wiederholt, der Niederschlag aber unter der Flüssigkeit stehen gelassen, verändert es sich nicht in chamoisfarbenes Salz, selbst nach Monaten.

Mit dem gleichen Volum n. Salzsäure zersetzt, gibt die 10 %ige Lösung von B sowohl in der Kühle wie eben bis zum Kochen erhitzt, mit Kaliumplatochlorid karmoisinrote Nadeln, die sich beim Stehen nicht in chamoisfarbenes Salz verwandeln.

Sowohl das aus A dargestellte chamoisfarbene wie das aus A erhaltene karmoisinrote Salz liefert beim Umkristallisieren (Erwärmen von 0.5 g Salz mit 20 ccm Wasser und ein paar Tropfen n. Salzsäure, Filtrieren und freiwilligen Erkaltenlassen des Filtrats) karmoisinrote Nadeln, die sich in ein paar Tagen unter der Mutterlauge in chamoisfarbene verwandeln.

Das aus B dargestellte Doppelsalz, genau auf dieselbe Weise behandelt, liefert rote Nadeln, welche sich erst beim langen (10 bis 12 tägigen) Stehen und ganz unvollständig in das chamoisfarbene Salz verändern.

Noch soll bemerkt werden, dafs 0.633 g chamoisfarbenes Salz (aus A dargestellt) mit 8 ccm Wasser und 2 ccm n. Silbernitrat zerrieben wurden. Das Filtrat von Silberplatochlorid wurde mit zwei Tropfen n. Salzsäure gefällt. Die vom Chlorsilber filtrierte Flüssigkeit war silberfrei und schied mit Kaliumplatochlorid karmoisinrote Nadeln, die lange Zeit unter der Flüssigkeit gestanden haben, ohne in chamoisfarbenes Salz überzugehen.

Da das rote Salz wasserhaltig, das chamoisfarbene wasserfrei ist, wäre es möglich, dafs dasselbe Salz in wasserhaltigem und wasserfreiem Zustande vorlag. Ich habe daher ihre Löslichkeit in Wasser bestimmt. Es hat sich dann, dem unmittelbaren Eindrucke entsprechend, gezeigt, dafs das rote Salz leichter löslich als das chamoisfarbene ist. Es ist dabei nötig gewesen, Lösungstemperaturen zu wählen, wo man annehmen durfte, dafs die Salze in einander nicht übergehen. Die Salze wurden mit Wasser von Zimmertemperatur zehn Stunden in geschlossener Flasche mittelst einer Schüttelmaschine geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde bei derselben Temperatur durch ein trockenes Filtrum in eine leer gewogene Flasche abfiltriert und gewogen. Dann wurde chemisch reines und besonders in verdünnter Salzsäure klar lösliche Zinkgranalien und Salzsäure zugesetzt. Nach 24 Stunden war alles Platin als solches abgeschieden und das Zink vollständig gelöst. Das mit siedendem Wasser gewaschene Platin wurde geglüht und gewogen. Hieraus berechnete ich die gelöste Salzmenge als wasserfreies Salz. Zu jedem Versuch wurden 100—160 g Lösung angewandt. Gewöhnlich wurden beide Salze gleichzeitig behandelt. Die Temperaturen wurden auf einem Normalthermometer abgelesen. Die Lösungskurven zeigen sich als zwei sehr annähernd parallele gerade Linien, und

die zwei Salze sind daher wirklich verschieden und stellen nicht dasselbe Salz in gewässertem und wasserfreiem Zustande dar.

	erforderte 1 Teil wasserfreies Salz zur Lösung:	
Bei:	rot	chamois
11.6°	895	1204 Tle. Wasser
12.6	840	1129
13.8	804	1074
16.9	588	
17.7	470	750
18.3		673
20.1	325	556

Das Resultat kann so resumiert werden, dafs, während B immer rotes Salz liefert, gibt A in frisch bereiteter Lösung immer oder doch fast immer chamoisfarbenes Salz, nach Stehen der Lösung dagegen rotes, welch letzteres sich jedoch unter der Flüssigkeit verhältnismäfsig schnell in chamoisfarbenes verändert.

Nach obiger Versuchsreihe scheint meine Annahme, dafs dem Chlorid von Peyrone die symmetrische, dem zweiten Chlorid von Reiset dagegen die asymmetrische Formel zuzuschreiben sei, höchst wahrscheinlich gemacht zu sein, ob auch der Beweis, wegen der Übergänge der zwei Platochloriddoppelsalze ineinander, nicht ganz einwandfrei ist.

Dagegen will es mir scheinen, dafs den Versuchen von Klason und Wanselin[1], welche zu der entgegengesetzten Schlufsfolgerung führen sollten, keine Beweiskraft beigelegt werden kann, weil es unsicher ist, ob die Verbindung, welche aus Ammoniak und dem, dem zweiten Chlorid von Reiset entsprechenden Triäthylphosphinsalz entsteht, überhaupt ein Platodiamminsalz darstellt. Keine ihrer Eigenschaften spricht dafür — besonders fehlt die am meisten charakteristische, ein Magnussalz zu bilden — und die unvollständige und unsichere Analyse scheint kaum geeignet, die Zusammensetzung zu verbürgen.

[1] *Bih. till K. Svenska Vet. Ak. Handl.* 28, II, No. 7, (1903); *Journ. prakt. Chem.* [2] 67 (1903), 41.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Januar 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1906.

Das Verhalten von Ferrichlorid im Zinkreduktor.

Von

D. L. RANDALL.[1]

Eine Säule von amalgamiertem Zink, wie sie in der früheren Form des JONES' Reduktors[2] oder in der einfacheren, jetzt allgemein üblichen Form[3] verwendet wird, hat sich sehr wirksam erwiesen bei der Reduktion von Ferrisulfat zu Ferrosulfat für die titrimetrische Bestimmung durch Kaliumpermanganat. Man hatte jedoch überwiegend die Überzeugung, dafs nur das Sulfat von dem amalgamierten Zink reduziert würde, und dafs Chloride und Nitrate auch nicht in kleinen Mengen vorhanden sein dürften.

Die folgende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, festzustellen, ob sich auch Ferrichlorid wirksam im Reduktor behandeln liefse, und ob die so reduzierte Lösung mit Kaliumpermanganat genau titriert werden könnte. Zu diesem Zwecke wurde eine Ferrichloridlösung hergestellt, deren Gehalt ich durch Abrauchen mit Schwefelsäure bis zur völligen Entfernung der Chloride, Reduktion im Reduktor und Titration mit Kaliumpermanganat ermittelte.

Bei den Versuchen wurden im allgemeinen zuerst 100 ccm warme verdünnte Schwefelsäure von 2.5 % durch den Reduktor gegossen, sodann folgte die Eisenlösung, die gleichfalls mit 100 ccm 2.5 %iger Schwefelsäure versetzt war und schliefslich wurde noch mit 200 ccm der warmen verdünnten Säure und 100 ccm heifsem Wasser nachgespült. Das zur Aufnahme der Flüssigkeit aus dem

[1] Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] The Chemical Analysis of Iron, Blair, 2. ed., p. 203.

[3] The Chemical Analysis of Iron, Blair, 4. ed., p. 94.

Reduktor dienende Gefäfs wurde mit fliefsendem Wasser gekühlt, so dafs die Lösung fast ebenso schnell erkaltete, wie sie reduziert wurde. Bei einigen der früheren Versuche leitete ich auch bei Beginn der Reduktion und vor der Titration Kohlensäure in das Aufnahmegefäfs, was sich jedoch später als überflüssig erwies. Im Reduktor wurde eine Säule von amalgamiertem, 20 maschigem Zink verwendet.

Aus den zu hohen Werten bei den Versuchen ergab sich, dafs — auch in verdünnten Lösungen — Chlor entwickelt wurde; diese Fehlerquelle liefs sich nach dem Vorschlage von KEISSLER[1] und

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Angew. $FeCl_3$ in ccm	Angew. Fe in g	H_2SO_4 (2.5 %) in ccm	HCl in ccm	Vol. bei der Titration in ccm	$MnSO_4$ in g	$KMnO_4$ in ccm	Gef. Fe in g	Fehler in g
1*	20	0.0349	100	0	600	0	19.50	0.0354	+0.0005
2*	20	0.0349	100	0	600	0	19.53	0.0354	+0.0005
3*	20	0.0349	100	0	600	0	19.45	0.0353	+0.0004
4*	20	0.0349	100	0	600	0	19.49	0.0354	+0.0005
5*	20	0.0349	100	0	600	1.00	19.30	0.0350	+0.0001
6*	20	0.0349	100	0	600	1.00	19.30	0.0350	+0.0001
7*	20	0.0349	100	0	600	1.00	19.20	0.0348	−0.0001
8*	20	0.0349	100	0	600	1.25	19.28	0.0349	±0.0000
9	20	0.0349	100	0	600	1.25	19.35	0.0351	+0.0002
10	20	0.0349	100	0	600	1.25	19.20	0.0348	−0.0001
11	20	0.0349	100	0	600	1.25	19.30	0.0350	+0.0001
12	20	0.0349	100	0	600	1.25	19.21	0.0348	−0.0001
13	20	0.0349	100	5	600	1.25	19.29	0.0350	+0.0001
14	20	0.0349	100	10	600	1.25	19.30	0.0350	+0.0001
15	20	0.0349	100	20	600	1.25	19.50	0.0354	+0.0005
16	20	0.0349	100	20	600	1.25	19.50	0.0354	+0.0005
17	20	0.0349	100	15	600	1.25	19.22	0.0348	−0.0001
18	20	0.0349	100	20	1000	2.50	19.32	0.0350	+0.0001
19	20	0.0349	100	20	1000	2.50	19.30	0.0350	+0.0001
20	20	0.0349	100	30	1000	2.50	19.31	0.0350	+0.0001
21	20	0.0349	100	30	1000	2.50	19.37	0.0351	+0.0002
22	20	0.0349	100	35	1000	2.50	19.45	0.0353	+0.0003
23	20	0.0349	100	40	1000	2.50	19.50	0.0354	+0.0005
24	20	0.0349	100	50	1000	2.50	19.50	0.0354	+0.0005

* CO_2 wurde in das Aufnahmegefäfs eingeleitet.

[1] *Ann. Phys.* **118**, 41; **119**, 225.

ZIMMERMANN[1] dadurch vermeiden, dafs die reduzierte Lösung vor Beginn der Reduktion mit 1 g Mangansulfat versetzt wurde.

Tabelle 1 gibt die Werte wieder, die unter den verschiedenen angeführten Versuchsbedingungen erhalten wurden.

Bei den letzten 7 Versuchen war es durch reichliches Verdünnen möglich, mit gröfseren Mengen freier Säure zu arbeiten.

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	Angew. $FeCl_3$ in ccm	Angew. Fe in g	H_2SO_4 (2.5 %) in ccm	HCl in ccm	Vol. bei der Titration in ccm	$MnSO_4$ in g	$KMnO_4$ in ccm	Gef. Fe in g	Fehler in g
1	25	0.0437	100	0	600	1.00	7.70	0.0434	−0.0003
2	25	0.0437	100	0	600	1.00	7.73	0.0435	−0.0002
3	25	0.0437	100	0	600	1.00	7.76	0.0438	+0.0001
4	25	0.0437	100	0	600	1.00	7.74	0.0436	−0.0001
5	25	0.0437	100	0	600	1.00	7.75	0.0437	±0.0000
6	50	0.0874	100	0	600	1.00	15.50	0.0874	±0.0000
7	50	0.0874	100	0	600	1.00	15.49	0.0873	−0.0001
8	100	0.1748	100	0	600	1.00	30.90	0.1742	−0.0006
9	100	0.1748	100	0	600	1.00	30.92	0.1743	−0.0005
10*	50	0.2532	100	0	600	1.00	44.95	0.2533	+0.0001
11	50	0.2532	100	0	600	1.00	45.00	0.2536	+0.0004
12	50	0.2532	100	0	600	1.00	45.01	0.2537	+0.0005
13	50	0.2532	100	0	600	1.00	44.95	0.2533	+0.0001
14	50	0.2532	100	0	600	1.00	44.97	0.2534	+0.0002
15	100	0.5064	250	0	800	1.00	89.94	0.5069	+0.0005
16	100	0.5064	250	0	800	1.00	89.94	0.5069	+0.0005
17	75	0.4872	100	0	750	1.00	70.81	0.4871	−0.0001
18	75	0.4872	100	0	750	1.00	70.75	0.4867	−0.0005
19	75	0.4872	100	0	750	1.00	70.83	0.4873	+0.0001
20	75	0.4872	100	0	750	1.00	70.82	0.4872	±0.0000
21	75	0.4872	100	0	750	1.00	70.83	0.4873	+0.0001
22	100	0.6497	100	0	750	1.00	94.43	0.6497	±0.0000
23	100	0.6497	100	0	750	1.00	94.44	0.6498	+0.0001
24	100	0.6497	100	10	750	1.00	94.44	0.6498	+0.0001
25	100	0.6497	100	20	1000	5.00	94.53	0.6503	+0.0006
26	100	0.6497	100	25	1000	5.00	94.53	0.6503	+0.0006
27	100	0.6497	100	25	1000	1.25	94.53	0.6503	+0.0006
28	100	0.6497	100	25	1000	1.25	94.48	0.6500	+0.0003
29	100	0.6497	100	25	1000	5.00	94.49	0.6501	+0.0004

* Titer der Lösung wurde geändert.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 779.

Nachdem sich gezeigt hatte, dafs sich bei kleinen Mengen Eisen mit verdünnter Permanganatlösung richtige Resultate ergeben, wurden die Versuche mit gröfseren Mengen Eisen und stärkeren Permanganatlösungen fortgesetzt.

Zum Vergleich sind in Tabelle 3 einige Versuche mitgeteilt, bei denen Ferrichlorid durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Ferrisulfat übergeführt worden war.

Tabelle 3.

Angew. $FeCl_3$ in ccm	Angew. Fe in g	H_2SO_4 (1 : 1) in ccm	Volumen bei d. Titration in ccm	$KMnO_4$ in ccm	Gef. Fe in g	Fehler in g
75	0.4872	25	750	70.75	0.4867	−0.0005
75	0.4872	25	750	70.83	0.4873	+0.0001
75	0.4872	25	750	70.83	0.4873	+0.0001
75	0.4872	25	750	70.88	0.4876	+0.0004

Diese Versuche zeigen, dafs es möglich ist, Ferrichlorid im Zinkreduktor zu reduzieren und das Eisen dann genau durch Permanganat zu bestimmen, vorausgesetzt, dafs man die Titration in Gegenwart von Manganosulfat und bei hinreichender Verdünnung ausführt. Ein geringer Überschufs von Chlorwasserstoffsäure hat keinen Einflufs auf das Ergebnis in verdünnten Lösungen, und bei gröfserer Verdünnung als 1 Liter darf der Überschufs auf 25 ccm der stärksten Säure ansteigen.

Zum Schlufs möchte ich nicht unterlassen, Herrn Professor F. A. Gooch für seine Ratschläge und die Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen Dank auszusprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1906.

Druckfehler: Bd. 47 in der Abhandlung von P. C. E. Meerum Terwogt, Untersuchungen über das System: Brom und Jod, Seite 208, Zeile 5 von unten lies 113.9 statt 110.6.

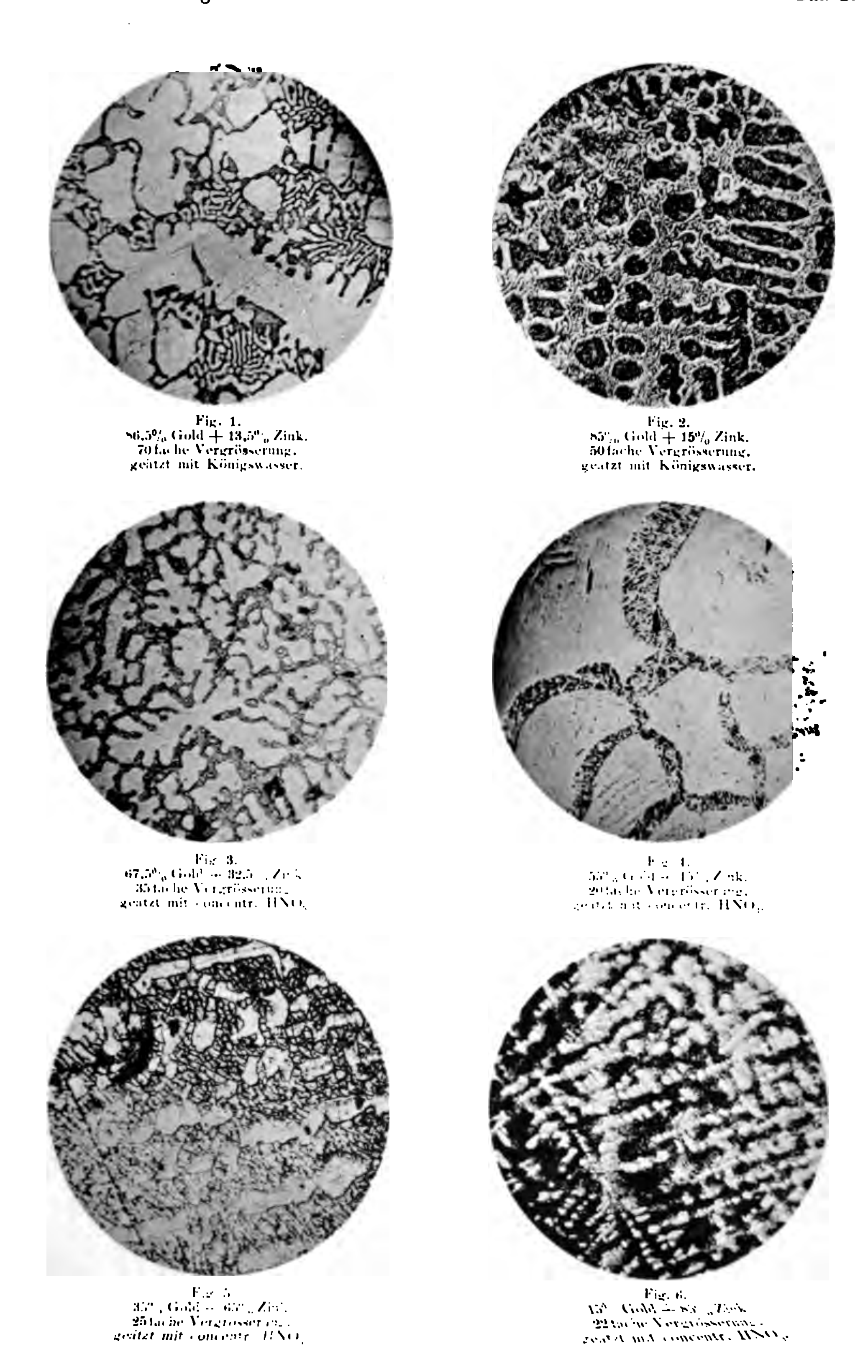


Fig. 1.
86,5% Gold + 13,5% Zink.
70fache Vergrösserung,
geätzt mit Königswasser.

Fig. 2.
85% Gold + 15% Zink.
50fache Vergrösserung,
geätzt mit Königswasser.

Fig. 3.
67,5% Gold + 32,5% Zink.
35fache Vergrösserung,
geätzt mit concentr. HNO_3.

Fig. 4.
55% Gold + 45% Zink.
20fache Vergrösserung,
geätzt mit concentr. HNO_3.

Fig. 5.
35% Gold + 65% Zink.
25fache Vergrösserung,
geätzt mit concentr. HNO_3.

Fig. 6.
15% Gold + 85% Zink.
22fache Vergrösserung,
geätzt mit concentr. HNO_3.



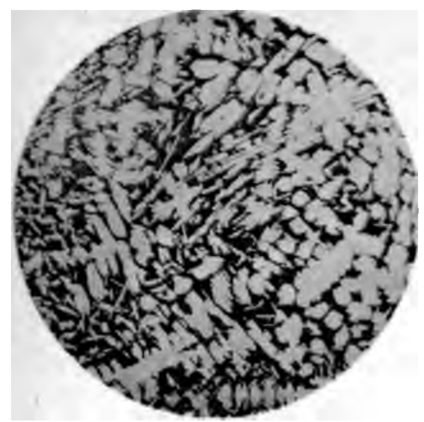


Fig. 1.
76,3% Gold + 23,7% Cadmium.
35fache Vergrösserung,
geätzt mit Königswasser.

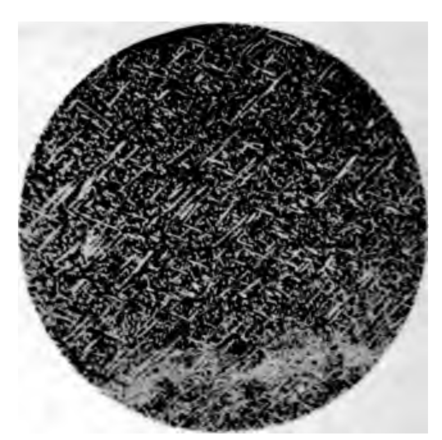


Fig. 2.
71,3% Gold + 28,7% Cadmium.
25fache Vergrösserung,
geätzt mit Königswasser.

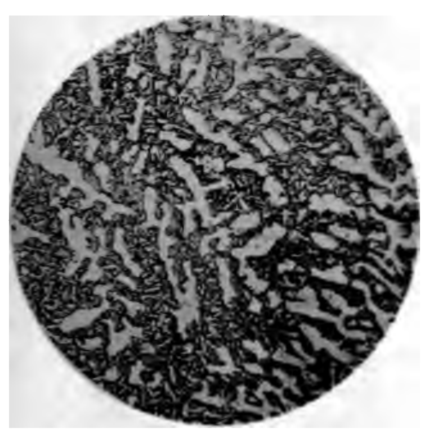


Fig. 3.
41,5% Gold + 58,5% Cadmium.
25fache Vergrösserung,
geätzt mit conc. HNO_3.

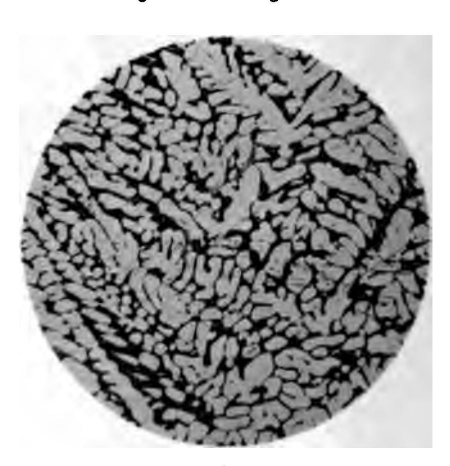


Fig. 4.
31,5% Gold + 68,5% Cadmium.
25fache Vergrösserung,
geätzt mit conc. HNO_3.



Fig. 5.
16,5% Gold + 83,5% Cadmium.
25fache Vergrösserung,
geätzt mit conc. HNO_3.

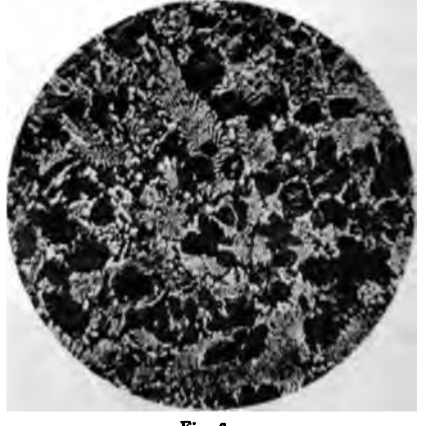


Fig. 6.
11,5% Gold + 88,5% Cadmium.
25fache Vergrösserung,
geätzt mit conc. HNO_3.

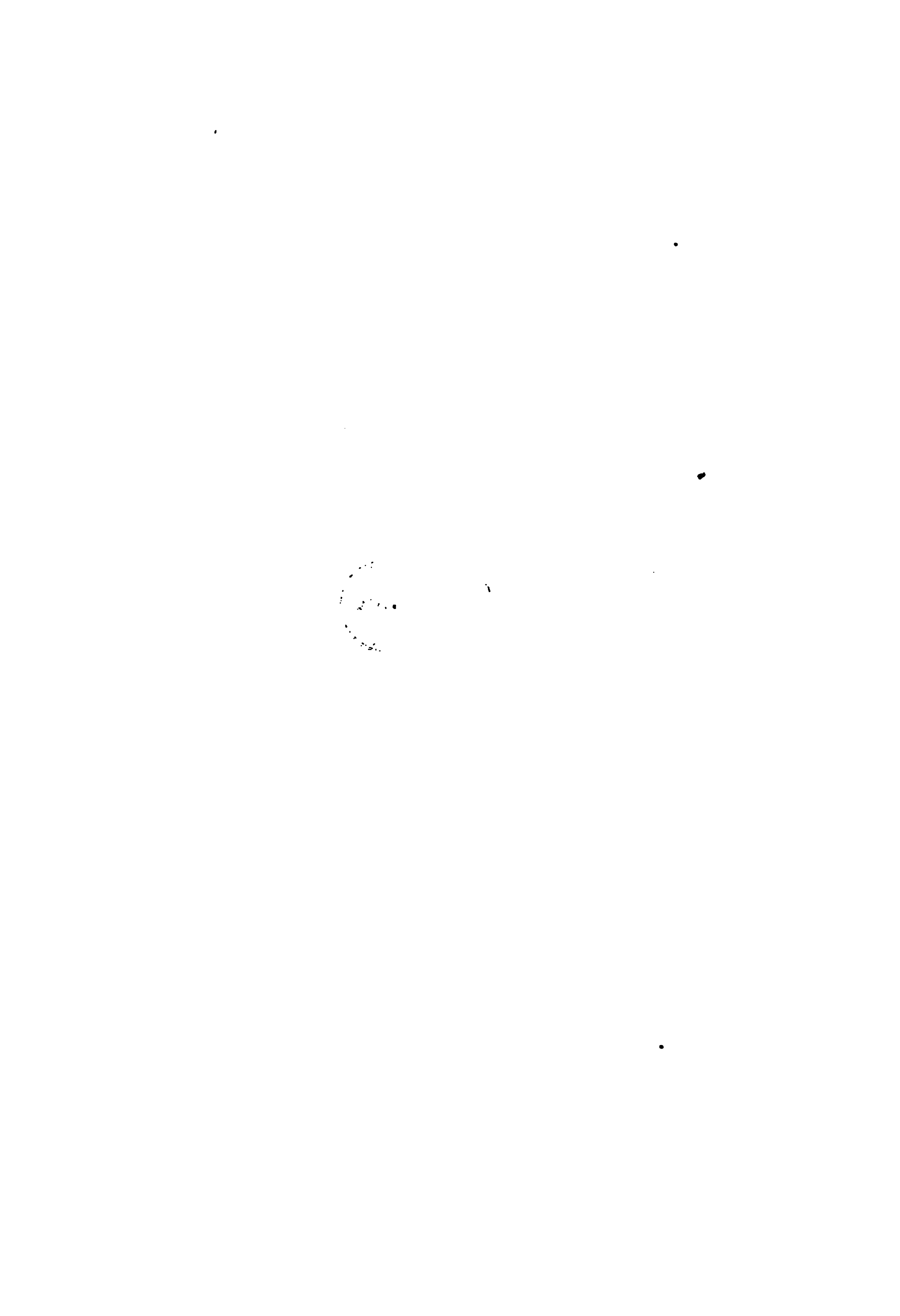




Fig. 1.
1,7% Zn. geätzt mit 1% H_2O_2 in 15%ige NH_3, langsam abgekühlt.
22fache Vergrösserung.

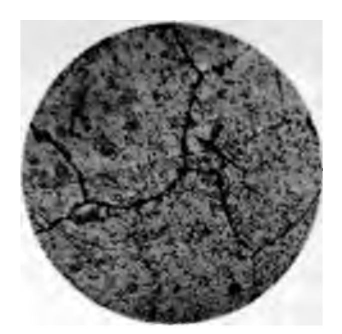


Fig. 2.
28,1% Zn. geätzt mit verd. HNO_3, abgeschreckt bei 650°.
22fache Vergrösserung.



Fig. 3.
28,1% Zn. geätzt mit verd. HNO_3, langsam abgekühlt.
65fache Vergrösserung.



Fig. 4.
40% Zn. geätzt mit HNO_3, langsam abgekühlt.
22fache Vergrösserung.



Fig. 5.
45% Zn. geätzt mit verd. HNO_3, langsam abgekühlt.
22fache Vergrösserung.



Fig. 6.
52,5% Zn. geätzt mit verd. HNO_3, langsam abgekühlt.
22fache Vergrösserung.

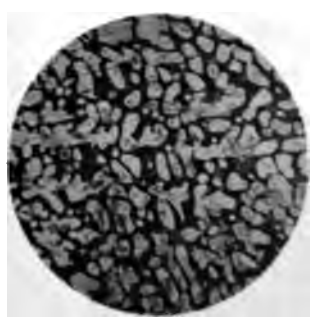


Fig. 7.
55% Zn. geätzt mit verd. HNO_3, langsam abgekühlt.



Fig. 8.
95% Zn. geätzt mit verd. HNO_3, langsam abgekühlt.



Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur.[1]

II. Mitteilung.

Die allotropen Formen des Selens.

Von

ROBERT MARC.

Mit 11 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit waren Studien an Selenzellen gemacht worden, deren allgemeines Ergebnis zu der Annahme führte, daſs der Vorgang der Widerstandsverminderung bei Belichtung entgegen der Annahme von BIDWELL[2], nicht auf Verunreinigungen des Selens (Selenide) zurückzuführen ist, obwohl zugegeben werden muſs, daſs dieselben anscheinend sekundär eine sehr wichtige Rolle spielen. Ich habe damals die Annahme gemacht, daſs es sich bei dem Vorgang in den Zellen um ein Gleichgewicht zweier Selenformen verschiedener Leitfähigkeit handelt, welches durch Belichtung verschoben wird. Zu ähnlichen Schlüssen sind seitdem zwei Forscher auf Grund anderer Versuche gekommen und zwar BERNDT[3] und PFUNDT[4], die unter Vermeidung von Metallelektroden arbeiteten.

Es erschien mir daher in erster Linie wichtig, zur Entscheidung der aufgeworfenen Frage festzustellen, ob überhaupt zwei verschiedene Modifikationen beim Erhitzen amorphen Selens oder beim Erkalten des geschmolzenen Selens entstehen können und ob diese beiden Formen getrennte Existenzgebiete besitzen, oder ob sie verschiebbare Gleichgewichte bilden, wie solche für die beiden Formen des flüssigen Schwefels vor kurzem von SMITH und HOLMES[5] nach-

[1] *Z. anorg. Chem.* 37, 459.
[2] *Phil. Mag.* [5] 20, 178.
[3] *Phys. Zeitschr.* 5 121—124.
[4] *Phil. Mag.* 7 (1904).
[5] *Zeitschr. phys. Chem.* 42, 469; 52, 602.

gewiesen worden sind. Bekanntlich hat sich bereits SAUNDERS[1] sehr eingehend mit dieser Frage beschäftigt und kam auf Grund seiner dilatometrischen Versuche zu dem Schlufs, dafs nur eine einzige kristallinische leitende Modifikation des Selens beim Erhitzen resp. Erstarren entstehen könne, die sogenannte graue oder metallische Form. Die von W. SIEMENS[2] und anderen Physikern gefundenen prinzipiellen Unterschiede zwischen der Leitfähigkeit und dem Temperaturkoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen kristallisierter Selenformen erklärt SAUNDERS als vermutlich durch Bildung von Seleniden aus den Elektroden hervorgerufen, was um so wahrscheinlicher erschien, als BIDWELL[3] einen aufserordentlichen Einflufs geringer Mengen Selenide auf die Leitfähigkeit des Selens und eine grofse Neigung zur Bildung solcher Selenide nachgewiesen hatte.

Ich wollte nun in erster Linie den Versuch machen, ob genaue Untersuchungen der Wärmevorgänge im Selen beim Erhitzen resp. Erkalten Aufschlufs über die Existenz mehrerer unterschiedlicher metallischer Formen geben würde. Solche Versuche sind bereits früher von REGNAULT[4], von PETERSEN[5] und anderen gemacht worden, ohne jedoch ein entscheidendes Resultat in dieser Hinsicht gegeben zu haben. Ich konnte mich auch bald davon überzeugen, dafs ein wesentlicher Fehler bei den Versuchen der vorgenannten Forscher darin bestand, dafs sie sowohl das Erhitzen, als auch das Erkalten des Selens viel zu rasch vor sich gehen liefsen und hierbei leicht Wärmevorgänge übersehen konnten, zumal da das Selen, wie wohl kaum ein anderer Körper, zu Überschreitungen und Unterkühlungen neigt.

In zweiter Linie sollten die Leitfähigkeiten des Selens in dem ganzen Temperaturintervall von 10—217° dem Schmelzpunkt, untersucht werden. Zu diesem Zwecke mufste eine Methode gefunden werden, diese in definierter und gut reproduzierbarer Weise bestimmen zu können.

Nach einer grofsen Reihe von Vorversuchen gelang dies schliefslich dadurch, dafs das Selen fein gepulvert und in Pastillenform geprefst wurde. Wesentliche Bedingungen waren Anwendung reinsten Materials und metallfreier Elektroden.

---

[1] *Journ. phys. Chem.* **4** (1900), 423 ff.
[2] *Pogg. Ann.* **159**, 117.
[3] *Phil. Mag.* 5 (1895), 233.
[4] *Ann. chim. phys.* [3] **46**, 257 ff.
[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **8**, 612.

Die Versuchsmethoden.

1. Darstellung reinen Selens.

Da das Selen, wie bereits erwähnt, stark zur Bildung von Seleniden neigt und auch andere Verunreinigungen irgendwelcher Art zweifellos nicht ohne Einfluſs auf sein Verhalten sein konnten, so war es vor allen Dingen notwendig, ganz reines Selen darzustellen.

Etwa 100 g „Selenium praecipitatum Merck" wurden löffelweise in siedende Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1.25, eingetragen und dann so lange unter Umrühren erhitzt, bis vollständige Lösung erfolgt war und keine Ausscheidung von braunen Dämpfen mehr stattfand. Nach dem Erkalten wird filtriert und die Lösung zur Trockene gedampft.

Die so erhaltene selenige Säure wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit reiner wässeriger schwefliger Säure, bei späteren Versuchen mit reinem schwefligsauren Alkali und Salzsäure das Selen ausgefällt. Nun wird erhitzt bis sich das Selen in Klumpen zusammengeballt hat, die Lösung abgegossen, durch Dekantation gewaschen, getrocknet, ganz fein gepulvert und mit heiſsem Wasser an der Saugpumpe gewaschen bis das Waschwasser keine SO_4- oder Cl-Reaktionen mehr gaben und beim Verdampfen auf Platin keinen Rückstand hinterlieſsen. Nach dem Trocknen bei 100° wurde die feingepulverte Masse in einem Verbrennungsrohr aus einem Porzellanschiffchen in Portionen von je 5 g im Kohlensäurestrom umsublimiert. Hierbei legt sich der gröſste Teil des aus dem Schiffchen herausdestillierten Selens ziemlich dicht hinter demselben nieder und flieſst dort zu Klumpen zusammen, während ein kleinerer Teil durch das ganze Rohr mit fortgeführt wird und in Waschflaschen mit Wasser aufgefangen werden kann. Nur der erstere Teil wurde verwendet. Zum Loslösen vom Glasrohr wird das Rohr nach dem Erkalten nochmals auf 120° erhitzt. Das so erhaltene umdestillierte Selen wurde nun feinstens gepulvert auf 100° erhitzt, um alles kristallinisch zu machen, und nun dauernd ca. 24 Stunden mit Schwefelkohlenstoff am Rückfluſskühler extrahiert. Hierbei werden die letzten Reste etwa mit fortgerissenen Schwefels entfernt, während der Verlust an Selen nur sehr gering ist, da ja die kristallinische Form fast unlöslich ist. Nun wurde noch mit frisch destilliertem Äther und Alkohol und dann mit heiſsem Wasser

und darauf wieder zur Entfernung des letzteren mit Alkohol und Äther an der Saugpumpe im Vakuum gründlich gewaschen und schliefslich getrocknet. Das so erhaltene Selen zeigt keinerlei Reaktion auf Tellur oder Schwefel, oder Schwermetalle. Beim Verdampfen hinterläfst es allerdings einen jedoch völlig unbedeutenden weifsen Rückstand, ca. 0.04 $^0/_0$, vermutlich Kieselsäure aus dem Glase stammend. In Salpetersäure ist es ohne Rückstand löslich.

Ich stehe nicht an, dieses Selen als praktisch rein und für die vorliegenden Versuche einwandfrei anzusehen.

2. Apparat zur Untersuchung der Wärmetönungen.

Um eine langsame Erhitzung resp. Abkühlung des Selens zu ermöglichen und die Wärmevorgänge in demselben möglichst genau verfolgen zu können, wurde folgende Apparatur gewählt (vgl. Fig. 1).

Ein Eisenklotz von ca. 10 kg Gewicht und etwa kubischer Form war oben mit einer runden, ca. 200 ccm fassenden Einbohrung

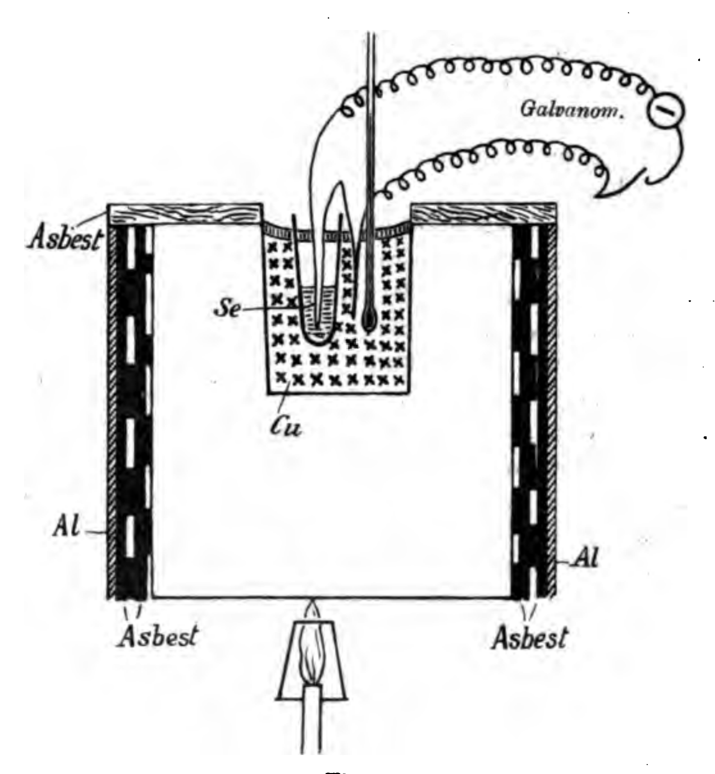


Fig. 1.

versehen und nach aufsen hin durch abwechselndes Aufkleben von Asbeststreifen und Asbestpappen und ein Aluminiumblech in der, aus der Figur ersichtlichen Weise möglichst gegen Wärmeverlust geschützt. Die Ausbohrung des Klotzes war mit Kupfergranalien, vermengt mit Kupferstaub, ausgefüllt.

Die Temperaturdifferenz zwischen Bad und Selen wurde durch ein Thermoelement, Kupfer — Konstantan-Kupfer, mit Silber gelötet, gemessen. Die Lötstellen waren durch feine Glaskapillaren geschützt. Die absolute Temperatur des Bades wurde mit einem gewöhnlichen Thermometer aus Thüringer Glas, welches Temperaturen bis 360° angab, und mit einem Normalthermometer verglichen war, gemessen. Das Selen befand sich in einem Glasröhrchen, welches durch Absprengen eines gewöhnlichen dünnwandigen Reagenzglases erhalten war, und in einzelnen Fällen zur Erzielung noch geringerer Wandstärken unten ausgeblasen war. Die eine Lötstelle des Thermoelementes wurde möglichst in die Mitte des geschmolzenen Selens getaucht und letzteres dann rasch durch Eintauchen des Röhrchens in Wasser zum Erstarren gebracht. Einige Millimeter über der Oberfläche des Selens (für jeden Versuch kamen ca. 10 g zur Verwendung) wurde ein Stöpsel von Glaswolle angebracht und der übrige freie Raum mit Asbestwatte ausgefüllt, um ein Streichen der Aufsenluft über das Selen möglichst zu verhindern. Röhrchen mit Inhalt wurde nun bis ziemlich an den Rand in das Kupfergranalienbad eingetaucht, in gleicher Höhe und dicht daneben tauchte die zweite Lötstelle des Thermoelementes in das Kupferbad ein und ebenso befand sich das Thermometer in gröfster Nähe und in gleicher Höhe im Bad (Fig. 1).

Geheizt wurde mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner. Um eine möglichst gleichmäfsige und langsame Temperatursteigerung zu ermöglichen, passierte das Gas zunächst einen Gasdruckregulator, dann einen Regulierhahn, wurde dann gegabelt und der eine Arm zum Brenner, der andere zu einem sehr empfindlichen Reguliermanometer mit schrägem Schenkel und Millimeterteilung geführt. Eine Kurve gestattete, für jede Temperatur abzulesen um wieviel der Gasdruck gesteigert werden mufste, um die gewünschte Temperaturzunahme in der Zeiteinheit zu erzielen.

3. Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit des Selens.

Das Selen wurde bei einer bestimmten Temperatur zur Kristallisation gebracht, darauf im Achatmörser feinstens zerrieben und in

einer eisernen Handpresse zu einer Pastille zusammengeprefst. (Vergl. STREINTZ[1] Leitfähigkeit geprefster Pulver.) Die Pastillen erwiesen sich als genügend fest.

Der Rand, der mit dem Eisen der Presse in Berührung gewesen war, wurde sorgfältig auf einer Mattglasscheibe abgerieben. Als Elektroden sollten Graphitplatten aus reinstem ACHESON-Graphit, die mir von Gebr. SIEMENS in Charlottenburg freundlichst überlassen waren, dienen, leider zeigte es sich, dafs die Oberfläche der Pastillen nicht eben war und auch durch Polieren nicht absolut eben zu erhalten war; infolgedessen gaben die starren Graphitplatten nur ungenügenden Kontakt, der vom Druck sehr stark abhängig war.

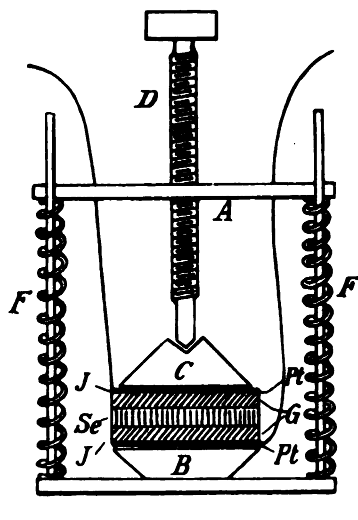


Fig. 2.

Um schmiegsame Elektroden darzustellen, erwies sich Flockengraphit als geeignetes Mittel. Er wurde durch loses Pressen gleichfalls in Pastillenform gebracht und an die beiden Seiten der Selenpastille angelegt.

Der Apparat, in dem die Messungen vorgenommen worden sind, ist in Fig. 2 abgebildet und bedarf wohl kaum einer weiteren Erläuterung. Se ist die Selenpastille, G die Graphitpastillen, Pt und Pt sind Platinelektroden mit den Ableitungsdrähten, J und J sind Glimmerisolationen. B ist ein fester, C ein loser Messingklotz. Durch Rechtsdrehen der Schraube D wird der Bügel A gehoben, die Stahlfedern FF werden angezogen und die beiden Messingklötze B und C gegeneinander geprefst.

Es stand also immer die Selenpastille unter dem Druck der starken Stahlfedern, da aber dieser mit der Temperatur etwas variiert, so mufste ich mich zunächst davon überzeugen, wie grofs der daraus resultierende Fehler sein könnte. Es zeigte sich, dafs oberhalb eines gewissen Druckes die Leitfähigkeit von dem Druck wesentlich unabhängig wurde, die Änderung betrug dann für zwei ganze Schraubenumdrehungen nicht mehr als höchstens 1 $^0/_0$. Bei allen

[1] *Ann. Phys.* [3] 1900, 1.

Proben wurde so lange gedreht bis dieser Punkt erreicht war und noch einige Schraubendrehungen zugegeben.[1]

Als Heizofen diente folgender einfache Apparat. In ein versilbertes WEINHOLDsches Gefäfs wurde ein Glasrohr eingeführt, um welches ein 0.4 mm starker Nickelindraht in mehrfachen Windungen gewickelt war, der Draht wurde am oberen und unteren Rohrende in zwei in das Glas gebohrten Löchern festgebunden. Die Wickelungen wurden durch einige Lagen fest darumgelegtes Asbestpapier in ihrer Lage festgehalten, und das untere Ende des Heizdrahtes an der Aufsenseite dieses Papieres wieder in die Höhe geführt. Der Heizdraht hatte einen Widerstand von rund 8 Ohm. Das Ganze pafste knapp in das WEINHOLDsche Gefäfs. Der Boden des letzteren war mit scharf getrocknetem $CaCl_2$ gefüllt. Als Deckel diente ein durch Aufeinanderkleben von drei Asbestscheiben und Ringen erhaltener Luftisolator, in welchem eine mit Glasrohr versehene Öffnung für das Thermometer sich befand. Zum Heizen diente die 110 Volt-Leitung des Institutes. Durch einen Lampenwiderstand und einen Regulierwiderstand von 26 Ohm konnte jede beliebige Stromstärke innerhalb der Konstanz der Spannung erhalten werden. Zur Erreichung einer Temperatur von 200° waren 1.15 Ampere erforderlich. Bei den Messungen tauchte das Thermometer entweder bis genau in die Höhe der Selenpastille in den Ofen ein, dann konnten nur Temperaturen von 100° aufwärts abgelesen werden, oder es ragte bis zum Teilstrich 40° aus dem Gefäfs heraus. In beiden Fällen waren zwischen den gemessenen und den wahren Temperaturen im Selen nicht unwesentliche Unterschiede sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen und beim Konstanthalten, zumal im Fall 2.

Um diese Fehler zu eliminieren, wurde wie folgt verfahren: Die eine Lötstelle eines sorgfältig geeichten Konstantan-Kupfer-Thermoelementes tauchte durch eine feine Glaskapillare geschützt in eine Bohrung einer Selenpastille ein, diese wurde etwas seitlich aus den Graphitelektroden herausgeschoben, im übrigen der Apparat genau wie zu den Versuchen beschickt. Nun wurde das Thermometer in die beiden entsprechenden Stellungen gebracht und durch rasches, resp. langsames Heizen oder Abkühlen und Konstanthalten

---

[1] Eine Überschlagsrechnung hatte ergeben, dafs die Ausdehnung der Federn und die Änderung des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur eine Änderung des Druckes von höchstens 4 % ausmacht, was bei den starken gemessenen Widerstandsänderungen vollständig vernachlässigt werden kann.

der Temperatur, die wahren Temperaturen für jede abgelesene Temperatur bestimmt und die später durch Messung ermittelten Werte in diesem Sinne korrigiert. Alle in Nachstehendem angeführten Werte sind in dieser Weise korrigiert, sie weichen von den gemessenen im Höchstfalle um 20°, meist aber um wesentlich weniger ab. Immerhin kann für den absoluten Wert bei höheren Temperaturen noch ein Fehler von $\pm 5^0$ angenommen werden. Die Leitfähigkeiten wurden durch Vergleichung der Galvanometerausschläge gemessen. Als Stromquelle diente ein Bleiakkumulator. Um die sehr verschiedenen Werte der Leitfähigkeiten mit dieser Anordnung messen zu können, wurde ein Rheostat in SHUNT-Schlufs zum Galvanometer geschalten und es konnten 1000, 100, 10, resp. 1 Ohm eingeschaltn werden. Bei 1000 Ohm war die Empfindlichkeit des Galvanometers praktisch unverändert, bei 100 Ohm ca. $^1/_5$, bei 10 Ohm $^1/_{50}$ und bei 1 Ohm $^1/_{500}$. Ein Zentimeter der Skala bei 1000 Ohm im Shunt entsprach einer Stromstärke von rund $7 \cdot 10^{-8}$ Amp.

Die Resultate.

Um von vornherein eine Übersicht des folgenden zu erleichtern, sollen bereits hier die wichtigsten Resultate dieser Abhandlung kurz hervorgehoben werden.

Zur Orientierung diene die Fig. 3, die eine schematische Darstellung der Verhältnisse in Koordinatenform enthält. Die Abzsisse stellt Temperaturen dar, die Ordinate Leitfähigkeiten in beliebigem Mafsstab und in Verhältnissen, die aus leicht verständlichen Ursachen von den wahren weit abweichen.

Es wurde gefunden, dafs entgegen den Ansichten von SAUNDERS, und BIDWELL zum mindesten zwei, möglicherweise drei leitende metallische Formen des Selens existieren, von denen die eine den Strom schlecht leitet, einen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit hat, rötlich-schwarze Farbe besitzt und brüchig ist, die andere den Strom bei Zimmertemperatur etwa 2000 mal besser leitet, einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, bleigrau und ziemlich dehnbar ist (sie konnte auf der Drehbank bearbeitet werden).

Bei der Kristallisation amorphen oder geschmolzenen Selens entsteht immer zuerst eine Form mit positivem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, d. h. ihre Leitfähigkeit nimmt zu mit steigender Temperatur. Diese Form sei analog mit meiner ersten Mitteilung als A bezeichnet.

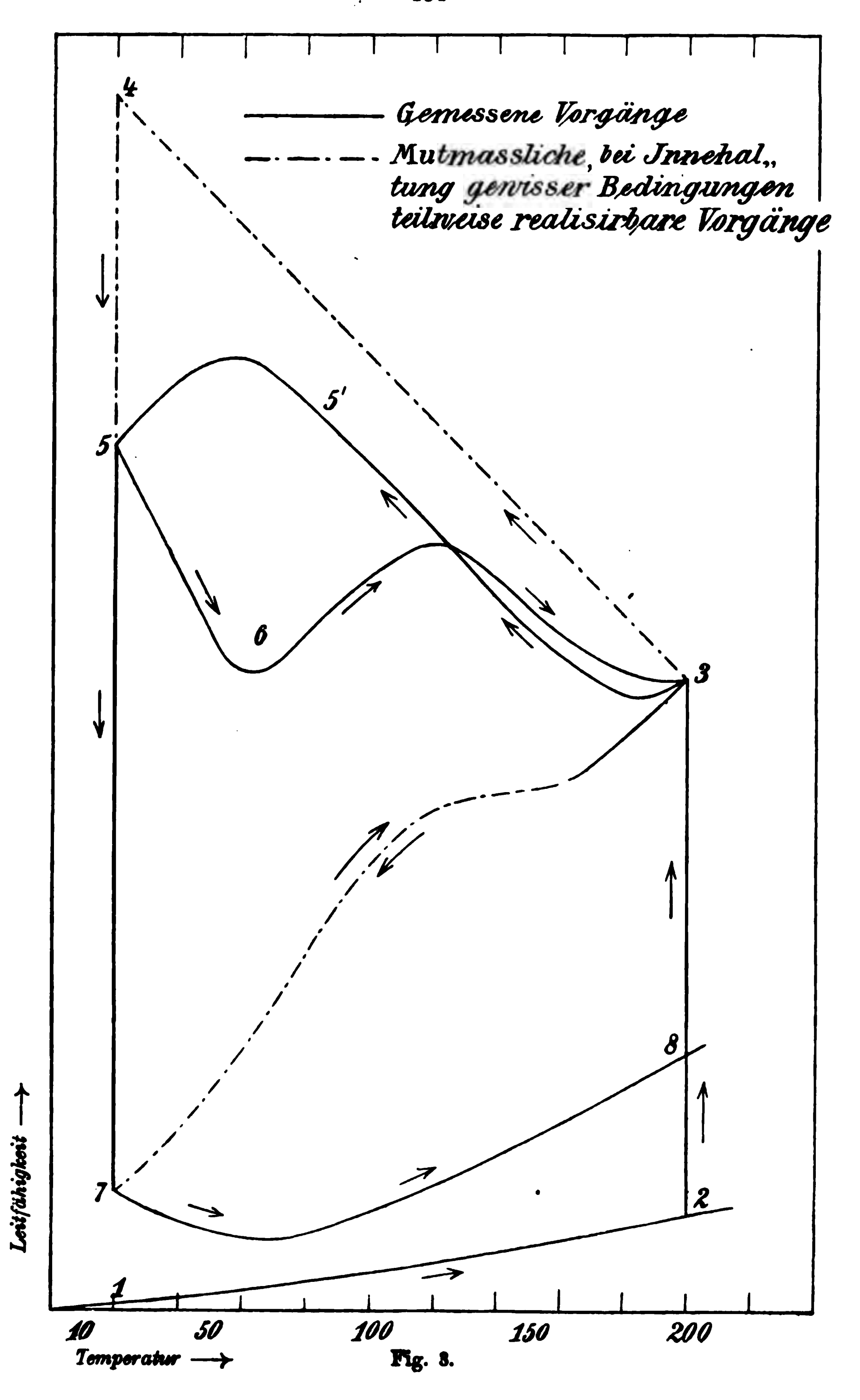

Gemessene Vorgänge
Mutmassliche, bei Innehal„ tung gewisser Bedingungen teilweise realisirbare Vorgänge
4
5
5'
6
3
8
7
2
1
Leitfähigkeit →
10
50
100
150
200
Temperatur →

Fig. 8.

/ie Änderung ihrer Leitfähigkeit mit der Temperatur sei durch die ᴊinie 1 → 2 der Figur angedeutet. Ihr spezifischer Widerstand ist etwa 50×10^6 für 20°, sie leitet also sehr schlecht.

Wenn man nicht zu langsam verfährt, so kann man auf der Kurve 1 → 2 beliebig oft hin- und herfahren und erhält stets die gleichen Werte solange man beim Erwärmen 170° nicht überschreitet.

Trotzdem stellt die Form A eine labile Form dar. Erhitzt man über 180° etwa auf 200° oder hält man diese Temperatur konstant, so findet eine dauernde Leitfähigkeitszunahme statt; diese sei durch die Linie 2 → 3 angedeutet.

Die Leitfähigkeitszunahme ist von einer deutlichen positiven Wärmetönung begleitet. Es handelt sich hier um eine monotrope Umwandlung, den Übergang einer labilen in eine stabilere Form. Diese Umwandlung ist also nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden, sondern wird nur dadurch bemerkbar, dafs oberhalb einer gewissen Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit genügend grofs wird. Tatsächlich zeigte auch das Experiment, dafs bei genügend langem Zuwarten auch bei tieferen Temperaturen die Umwandlung stattfindet.

Die Leitfähigkeitszunahme längs der Linie 2 → 3 geht immerhin auch noch bei 200° ziemlich langsam vor sich und es dauert ca. 3 × 24 Stunden ehe Konstanz der Leitfähigkeit eintritt; wobei sie sich auf ein vielfaches ihres Wertes erhöht.

Kühlt man nun sehr rasch ab, so durchläuft die Leitfähigkeit den Weg 3 → 4, d. h. sie nimmt mit abnehmender Temperatur stark zu. Bei langsamerem Abkühlen erfolgt die Leitfähigkeitsänderung entlang der Linie 3 → 5′ → 5, d. h. es treten ein Minimum und ein Maximum auf, während im allgemeinen die Abnahme der Temperatur von einer starken Leitfähigkeitszunahme begleitet ist. Bei 20° ist die Leitfähigkeit ca. 2000mal gröfser als die der Form A. Lage des Minimums und des Maximums sind stark von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig, es zeigen sich also sehr deutliche Erscheinungen von Hysteresis. Die Selenform, die diese Erschei nung zeigt, sei B genannt. Erwärmt man B, so erfährt seine Lei fähigkeit eine Veränderung entlang der Linie 5 → 6 → 3, d. h. sei Leitfähigkeit nimmt erst stark ab, steigt dann und nimmt sods wieder ab und zuletzt wieder schwach zu. Auch hier ist die L des Maximums und zweiten Minimums von der Erwärmu geschwindigkeit abhängig. Kühlt man die Form B sehr lan

von 200° ab und hält bei jeder zu messenden Temperatur so lange konstant bis keine Änderung der Leitfähigkeit mehr stattfindet, so vollzieht sich die Leitfähigkeitsänderung entlang der Linie 3 → 7. Diese Linie konnte jedoch, da die Einstellungsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen sehr gering ist, nur bis 160° verfolgt werden, ihr übriger Verlauf entspricht der Wahrscheinlichkeit. Ebenso ändert sich beim ideal-langsamen Erwärmen die Leitfähigkeit entlang der Linie 7 → 3; auch hier wurde das Verhalten bei Temperaturen oberhalb 160° verfolgt.

Es handelt sich hier also zweifellos um ein langsam sich einstellendes, mit der Temperatur verschiebbares Gleichgewicht zweier Formen. 3 → 4 ist die Leitfähigkeitskurve der einen Komponente B, 3 → 7 diejenige des erreichten Gleichgewichtes.

Hält man die rasch abgekühlte Form B bei 20° konstant, so bewegt sich die Leitfähigkeit langsam längs der Linie 4 → 5 → 7 zu kleineren Werten. Diese Abnahme wird sehr beschleunigt durch Erschütterungen und durch Zerreiben der Pastillen und Wiederpressen. Die Leitfähigkeit fällt auf etwa $^1/_{100}$ ihres Wertes. Erwärmt man nun, so vollzieht sich die Leitfähigkeitsänderung längs der Linie 7 → 8, d. h. wir haben zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit, ein Minimum bei ca. 60° und dann ein steiles Ansteigen. Beim Konstanthalten bei höheren Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit dauernd zu entsprechend der Linie 8 → 3 und erreicht nach ca. 24 Stunden ihren früheren Wert in 3. Je langsamer erwärmt wird, um so steiler verläuft der zweite Teil der Kurve.

Kühlt man jetzt wieder ab, so bemerkt man zuweilen, daſs die Leitfähigkeit das Bestreben hat, länger entlang der Linie 3 → 7 zu laufen und einen Weg zwischen den Linien 3 → 7 und 4 → 3 zu wählen, der näher an 3 → 7 liegt. Sie lassen sich also weniger gut unterkühlen. Durch längeres Erhitzen auf etwa 200° wird jedoch die Fähigkeit, sich gut unterkühlen zu lassen, wieder hergestellt.

Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, daſs durch kürzeres Konstanthalten der Temperatur in 2, aus A Formen erhalten werden konnten, deren Leitfähigkeitskurven Zwischenformen zwischen A und B repräsentierten und die je nach der Dauer der vorangegangenen Erhitzung mehr den Typus A oder mehr den Typus B zeigten.

Die Messungen.

Zunächst sei eine Erscheinung beschrieben, die bei allen Pastillen, gleichgültig welches ihre Vorgeschichte war, nach dem Einbringen in den Ofen eintrat. Beim Erwärmen nahm die Leitfähigkeit sehr stark zu, bis etwa 110°, blieb hier konstant oder nahm ab und nahm dann meist oberhalb 140° wieder zu. Hielt man die Temperatur zwischen 110 und etwa 130° konstant, so fiel die Leitfähigkeit ziemlich stark ab und erreichte nach einiger Zeit einen konstanten Wert. Während dieser Zeit war der wahre Temperaturkoeffizient positiv, wie man sich durch gelegentliches rasches Erwärmen überzeugen konnte. Nach dem Erkalten zeigten die Pastillen eine geringere als die ursprüngliche Leitfähigkeit und verhielt sich beim Erwärmen normal. Es sei dies an einem Beispiel erläutert.

Tabelle 1.

Pastille III zeigte gleich nach den Pressen und Einsetzen in den Ofen eine Leitfähigkeit entsprechend einer Stromstärke von $12.5 \times 7 \cdot 10^{-8}$ A. bei 20°. Beim Erwärmen erhielt man folgende Zahlen.

Temperatur	Stromstärke	Zeit
20°	$12.5 \times 7 \cdot 10^{-8}$ A.	$10^h\ 0'$
65	51.0 „	$10^h\ 15'$
94	113.0 „	$12^h\ 12'$
110	120.5 „	$1^h\ 18'$
114	84.5 „	$4^h\ 11'$
120	105 „	$4^h\ 40'$
120	96.0 „	$5^h\ 0'$
120	87.5 „	$5^h\ 40'$
122	94.0 „	$6^h\ 0'$
119	75.5 „	$7^h\ 10'$
120	79.5 „	$7^h\ 27'$

Die Werte sind in Fig. 4 graphisch dargestellt, ebenso wie die darauffolgende Abkühlung und Wiedererwärmung.

Aus dem Umstand, daſs alle Pastillen ohne Ausnahme diese Erscheinung zeigten, und daſs gerade in der Gegend von 100° die Leitfähigkeitsabnahme bemerkbar wird, läſst sich wohl mit Sicherheit schlieſsen, daſs hier zunächst eine Verdampfung von Feuchtigkeit stattfindet. Diese Reaktion wurde daher bei den späteren Versuchen nicht berücksichtigt und die eigentlichen Messungen erst nach deren Ablauf begonnen.

Messungen zu Linie 1 → 2 der Fig. 3.

I. Sowohl die aus dem Schmelzfluſs langsam bei ca. 200° erstarrte, als auch die durch Erhitzen auf 120—140° kristallisierte Form hat einen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

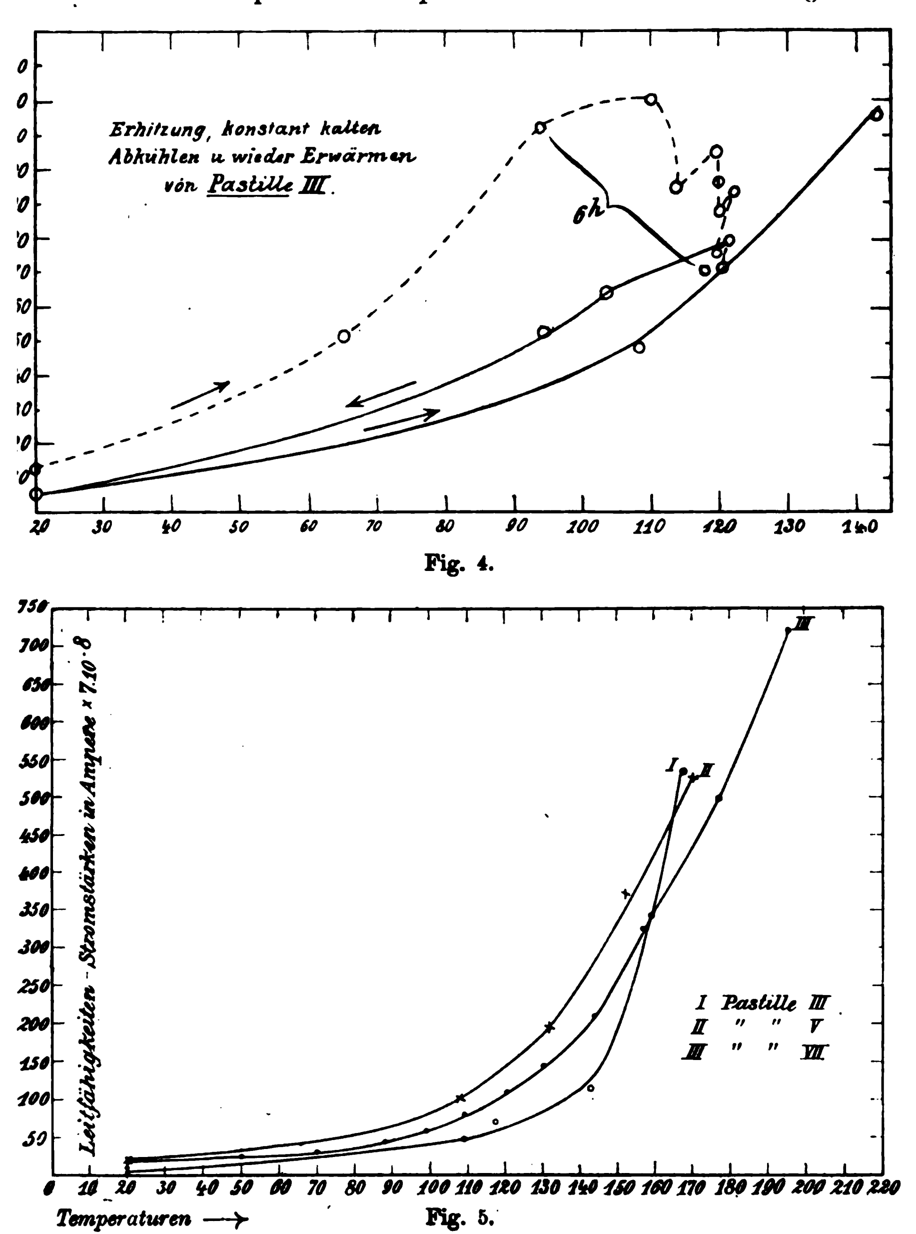


Fig. 4.

Fig. 5.

Ihre spezifischen Leitfähigkeiten zeigen sich in allen Fällen innerhalb der Genauigkeit der Versuchsmethoden gleich. Sie sind also als identisch zu betrachten, und werden als A bezeichnet.

Tabelle 2.

Pastille III. Dargestellt aus Selen, welches bei 20° aus dem Schmelzfluſs kristallisiert war.
Dicke der Pastille (nicht gemessen, war sehr stark).
Querschnitt 137 qmm.
Widerstand bei 20° 4.84 × 10^6 Ohm.

Pastille V. Dargestellt aus Selen, welches bei 200° des dem Schmelzfluſs kristallisiert war.
Dicke der Pastille 2.65 mm.
Querschnitt 137 qmm.
Widerstand bei 20° 1.52 × 10^6 Ohm.

Pastille VII. Dargestellt durch einmaliges rasches Erhitzen aus Selens auf 150—160°.
Dicke der Pastille 2.0 mm.
Querschnitt 137 qmm.
Widerstand bei 20° 1.39 × 10^6 Ohm.

Die Leitfähigkeiten entsprechen den nachfolgenden Stromstärken in $A \times 7 \cdot 10^{-8}$.

Pastille III		Pastille V		Pastille VII	
Temp. in °	Stromstärke	Temp. in °	Stromstärke	Temp. in °	Stromstärke
20	5.9	20	18.8	20	20.5
109	47.5	unter 40	23.5	108	100
117	71.0	50	26	132	195
143	115.0	70	30	152	370
159	345.0	79	36	170	525
167.5	535.0	88	44.5		
		99	58.5		
		109	82.0		
		120	108.5		
		130	145		
		144	207.5		
		157	325		
		177	495		
		195	740		

Die Resultate sind in Fig. 5 graphisch dargestellt.

II. Die Form A und ihre Leitfähigkeit ist wohl definiert. Bei raschem Hantieren kann man auf der Leitfähigkeitskurve beliebig oft hin- und herfahren und erhält stets dieselben Werte.

Tabelle 3.

Pastille VII (siehe Tabelle 1).

Temp. in °	Stromstärke	Temp. in °	Stromstärke
1) 140	$250 \times 7 \cdot 10^{-8}$	4) 159	$395 \times 7 \cdot 10^{-8}$
148	310 „	148	330 „
154	375 „	118	150 „
164	465 „	106	115 „
168	515 „	100	100 „
2) 168	515 „	5) 97	85 „
164	465 „	119	120 „
148	355 „	138.5	210 „
126	190 „	168	505 „
108	120 „		
100	95 „		
3) 100	90 „	6) 166	495 „
107	110 „	148	330 „
119	130 „	117	160 „
132	175 „		
143	230 „		
153	320 „		
163	445 „		

Die Resultate sind graphisch in Fig. 6 zusammengestellt.

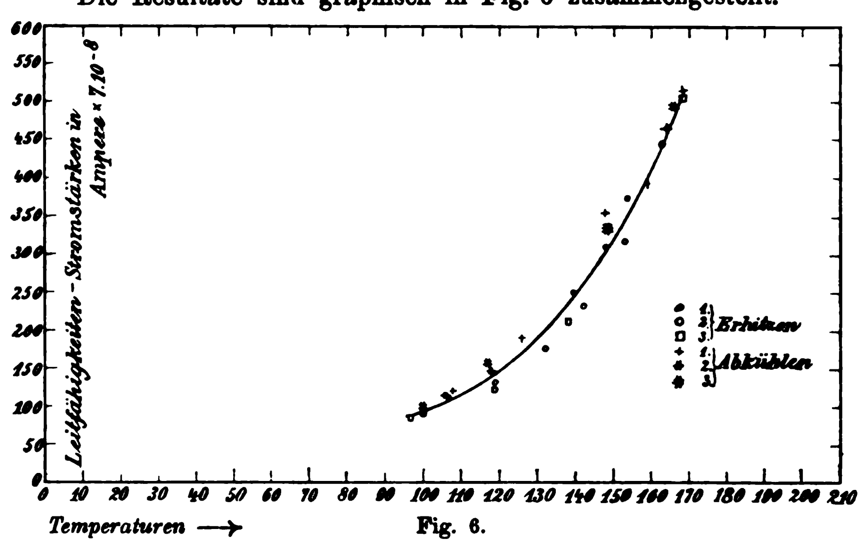


Fig. 6.

Messungen zu Linie 2 → 3 der Fig. 3.

Erhitzt man die so definierte Form A auf höhere Temperaturen, etwa 200°, und hält sie hier konstant, so findet eine Umwandlung

in eine viel besser leitende Form statt. Die Umwandlung ist von einer positiven Wärmetönung begleitet und erstreckt sich über viele Tage.

Wärmetönungen beim Erhitzen amorphen Selens.

Die Vorgänge sind aus den Kurven der Fig. 7 ersichtlich, in denen auf der Abszisse die Temperaturen, auf der Ordinate die Differenzen Selentemperatur — Badtemperatur, ausgedrückt in Skalenteilen

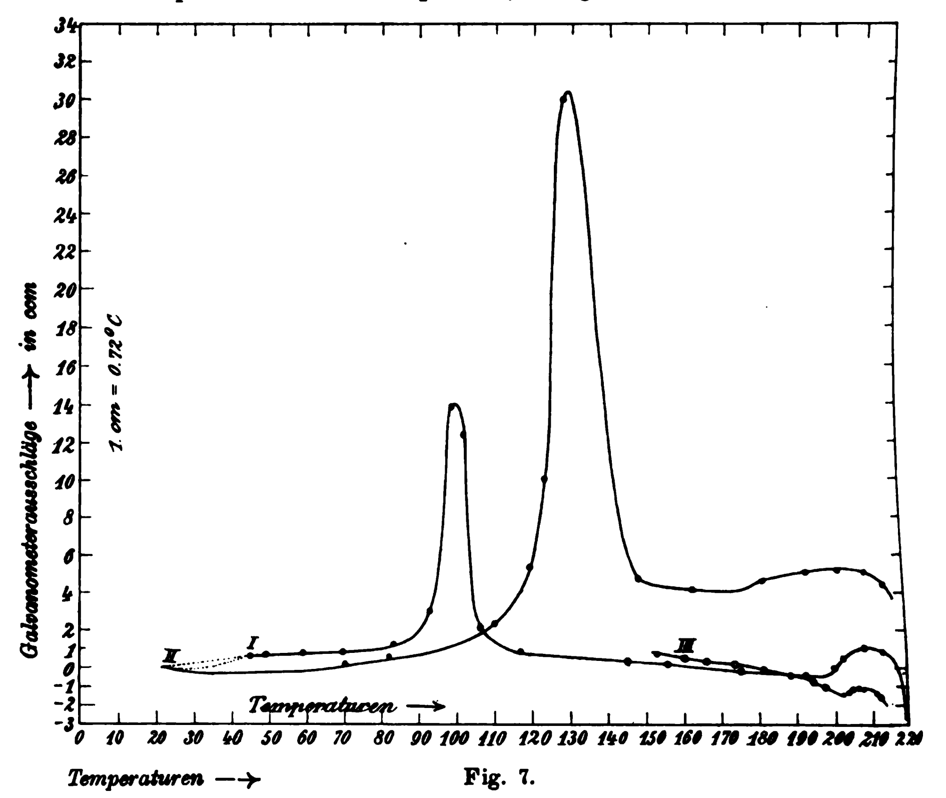


Fig. 7.

der Galvanometerskala aufgetragen, sind. Kurve I ist das Verhalten bei langsamem Erwärmen, in 6 Stdn. 25 Min. von 20° bis zum Schmelzpunkt, Kurve II rasches Erwärmen in 2 Stdn., Kurve III, das letzte Stück einer aufserordentlich langsam erwärmten Probe.

Das erste Maximum entspricht der Kristallisation des Selens und ist bereits von früheren Forschern beobachtet worden. Das zweite Maximum entspricht dem Übergang der Form A in die Form B. Bei 217° tritt Schmelzen ein. Beide Umwandlungsvor-

gänge sind monotrop, denn sie gehen unter positiver Wärmetönung bei ansteigender Temperatur vor sich. Eine solche Umwandlung wird dadurch bemerkbar, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit bei der erreichten Temperatur genügend grofs geworden ist, mufs aber praktisch auch bei jeder tieferen Temperatur eintreten und trägt den Charakter einer Explosion.

Wie lange die Temperaturabgabe des Selens anhält, wenn die Temperatur auf etwa 180—200° gehalten wird, zeigen folgende Zahlen.

Eine Probe wurde auf 200° erwärmt, dann 16 Stunden bei 180° gehalten. Die Lötstelle im Selen zeigte nach dieser Zeit noch eine Differenz von +1.9 cm. Beim Erwärmen wurden folgende Werte erhalten:

Temp. in °	Zeit	cm der Skala	Differenz in ° C
180	9^h 10′	+1.9	+1.36
200	10^h 20′	+3.2	+2.3
208	10^h 42′	+4.0	+2.86
212	10^h 54′	+3.8	+2.7

Zunahme der Leitfähigkeit bei der Umwandlung.

Tabelle 4.

Pastille VI.

Temp. in °	Stromstärke	Zeit
196	$930 \times 7 \cdot 10^{-8}$	5^h 52′ abends
205	1190 „	6^h 4′ „
200	1950 „	7^h 18′ „
194	4200 „	10^h 4′ des folgenden Tages
205	5000 „	12^h 23′
208	6600 „	5^h 47′
199	8150 „	9^h 48′ d. n. Tages
209	9250 „	3^h 37′
208.5	9950 „	7^h 45′ d. n. Tages
198	10500 „	9^h 48′
208	11100 „	10^h 34′
209	11000 „	12^h 32′
197	10550 „	5^h 30′

Da wie bereits betont, die Umwandlung bei 200° monotrop ist, so mufste sie auch bereits bei tieferen Temperaturen bei genügend langem Warten bemerkbar werden. Dies ist nun auch der Fall und es konnte auch beobachtet werden, dafs Keime der Form B, die

bei höheren Temperaturen sich gebildet hatten, bei tieferen Temperaturen die Umwandlung beförderten.

Pastille VII wurde zunächst auf einer Reihe von Temperaturen je 1 Stunde konstant gehalten. Bei den Temperaturen: 108, 132, 152° war der Vorgang noch nicht merklich, bei 175° aber schon deutlich, wie Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5.

Pastille VII. Durch Erhitzen des Selens auf 150—160° erhalten.
Urspr. Widerstand 1.39×10^6 Ω für 20°.
Nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf ca. 170° 0.29×10^6 für 20°.
Vorgang beim Konstanthalten der Temperatur bei 170°.

Stromstärke	Temp. in °	Zeit
$525 \times 7 \cdot 10^{-8}$	172	4h 37′
615 „	171	4h 44′
720 „	175	4h 53′
775 „	175	5h 3′
850 „	175.2	5h 23′
850 „	174.8	5h 27′
890 „	175.2	5h 37′
910 „	174.8	5h 50′

Nach dem Abkühlen wurde wieder erhitzt und bei ca. 140° konstant gehalten. Es zeigte sich jetzt bereits hier eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit:

Temp. in °	Stromstärke	Zeit
143	$295 \times 7 \cdot 10^{-8}$	12h 27′
141	370 „	12h 33′
142	400 „	12h 39′
144	445 „	12h 48′
144	460 „	12h 58′

Dasselbe geht aus den Wärmetönungen hervor.

Tabelle 6.

Amorphes Selen bei 120° **kristallisiert 16 Stdn. bei 140° konstant gehalten. Hierauf betrug die Differenz zwischen der Lötstelle im Selen und der Lötstelle im Bad +0.9 cm der Skala = 0.65° C. Nun wurde angewärmt und die folgenden Ablesungen gemacht.**

Temp. in °	cm der Skala	Differenz in °
190	+3	2.14
196	+3.2	2.8
199	+3.2	2.3
202	+3.3	2.36
206	+3.4	2.43
209	+3.4	2.43
214	+3.5	2.5
216	beginnendes Zurückgehen	

Ein zweiter Versuch, bei welchem nach dem Kristallisieren die Temperatur nur ca. $^1/_2$ Stunde bei 145° gehalten wurde, gab folgende Ablesungen:

Temp. in °	Zeit	cm der Skala	Diff. in °
172	12^h 13′	+1.8	1.3
187	12^h 37′	+2.0	1.43
190	12^h 43′	+2.1	1.50
193	12^h 49′	+2.15	1.54
195.5	12^h 55′	+2.2	1.57
199.5	1^h 3′	+2.2	1.57
207	1^h 25′	+2.0	1.43
211	1^h 40′	+2.0	1.43

Man sieht hieraus, dafs bereits bei tieferen Temperaturen, sofern man nur lange genug wartet, der Vorgang im Selen eintritt.

Messungen zu Linien 3 → 4, 3 → 5^1 → 5 und 5 → 6 → 3 der Fig. 3.

Verhalten der vollständig umgewandelten Form B.

Bei allmählichem Abkühlen (ca. 2° pro Minute) nimmt die Leitfähigkeit zunächst schwach ab, steigt dann aber unterhalb 190° sehr stark an, erreicht unterhalb 90° ein Maximum und nähert sich dann der Temperaturachse. Erwärmt man nun wieder, so findet zunächst ein starker Sturz der Leitfähigkeit bis ca. 50—60° hin statt, sie steigt dann wieder an, erreicht dann oberhalb 100° ein Maximum und verläuft dann ziemlich gleichlaufend mit der Abkühlungskurve. Bei ca. 200° zeigt sie bei langsamem Erwärmen ein Minimum, bei raschem Erwärmen läfst sich nur eine Richtungsänderung zur Temperaturachse beobachten.

Dieses Verhalten zeigen auch bereits Pastillen, die nicht ganz bis zur Konstanz, immerhin aber genügend lange erhitzt worden waren.

(S. Tabelle 7, S. 412.)

Die Resultate sind in Fig. 8 graphisch dargestellt.

Bei beiden Erwärmungskurven tritt das zweite Minimum bei 200° noch nicht zutage, da sie rasch erhitzt worden waren. Ihre Endpunkte befinden sich, wie man sieht, höher als die Anfangspunkte der Abkühlungskurven. Es handelt sich also hier um Verzögerungserscheinungen. Beim Konstanthalten der Temperatur findet

Tabelle 7.

Pastille VII. 6 Tage zwischen 190° und 170° bis zur Konstanz erhitzt, dann abgekühlt. Nach dem Erkalten: Erhitzung.

Temp. in °	Zeit	Stromstärke	
20	10ʰ 47′	$20100 \times 7 \cdot 10^{-8}$	
50*	—	14350 „	
71*	10ʰ 58′	**9250** „	Minimum
99.5	11ʰ 9′	11900 „	
117	11ʰ 16′	**13000** „	Maximum
137	11ʰ 25′	12900 „	
161	11ʰ 37′	10700 „	
171	11ʰ 45′	9250 „	
188	11ʰ 56′	8050 „	
201	12ʰ 7′	7700 „	
204	12ʰ 10′	7600 „	
207	12ʰ 12′	7550 „	
	Abkühlung		
215	3ʰ 40′	7000 „	
200	3ʰ 46′	6450 „	
197	3ʰ 48′	6300 „	
193	3ʰ 50′	6300 „	
183	3ʰ 54′	6750 „	
175	3ʰ 59′	7500 „	
160	4ʰ 6′	10000 „	
144	4ʰ 15′	13300 „	
122	4ʰ 28′	17500 „	
112	4ʰ 38′	18250 „	
101	4ʰ 48′	18950 „	
88*	5ʰ 0′	19400 „	
57*	5ʰ 27′	19400 „	
20	6ʰ 37′	19150 „	

Pastille X. 24 Stunden bei einer Temperatur von 206° gehalten. Konstanz nahezu erreicht.

Abkühlung.

Temp.	Stromstärke
203.5	$5400 \times 7 \cdot 10^{-8}$
199	5400 „
188	6450 „
170	9300 „
155	12850 „
135	17700 „
116	21950 „
101	24650 „
70*	31000 „
55*	31000 „
20° nach 3 stündigem Stehen	19000 „

* Da das Thermometer erst von 100° abzulesen war, wurden die mit * versehenen Temperaturen aus der Temperaturzeitkurve extrapoliert.

	Erwärmung. Dauer ca. 1½ Stunden.
20	19000 × $7 \cdot 10^{-8}$
51	12750 „
100	22000 „
145	13250 „
156	12850 „
173	11950 „
193	10350 „
214	8300 „

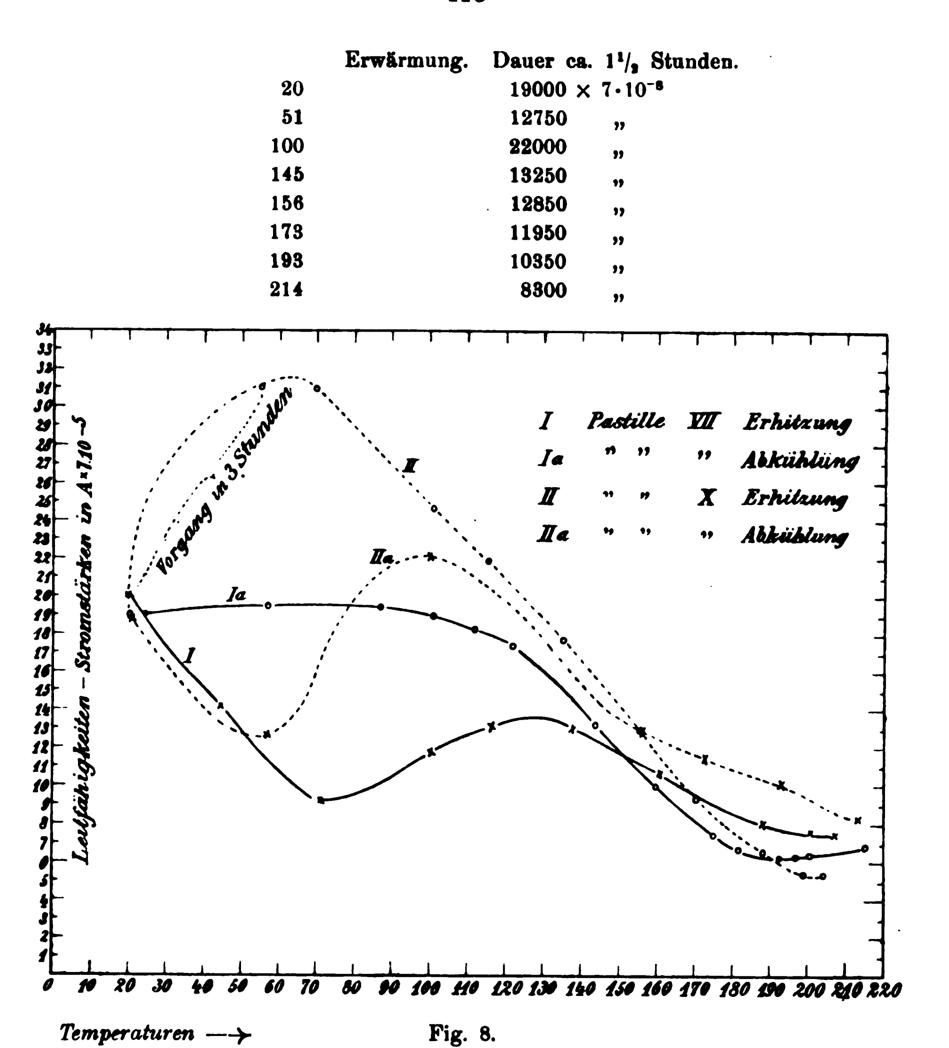


Fig. 8.

ein weiteres Fallen der Leitfähigkeit statt, und sie wird derjenigen vor der Abkühlung gleich.

Pastille VII 214°		Pastille X 213°—215°	
Zeit	Stromstärke	Zeit	Stromstärke
12^h 12′	7500 × $7 \cdot 10^{-8}$	5^h 4′	8300 × $7 \cdot 10^{-8}$
12^h 14′	7400 „	5^h 9′	7400 „
12^h 17′	7200 „	5^h 16′	7250 „
12^h 21′	6950 „	5^h 24′	7200 „
3^h 40′	7000 „		

Die nach Vorstehendem beim Abkühlen erhaltene Form guter Leitfähigkeit ist bei gewöhnlicher Temperatur zweifellos sehr unbeständig; sie hat das Bestreben, in eine Form geringerer Leitfähigkeit überzugehen.

Pastille VI hatte 1 Stunde nach dem Erkalten bei Zimmertemperatur eine Leitfähigkeit entsprechend einer Stromstärke von	19150×7.10^{-8} A.
2 Tage später nur noch	13900×7.10^{-8} A.
Eine andere Pastille gleich nach der Umwandlung	9250×7.10^{-8} A.
2 Tage später	5250×7.10^{-8} A.
Noch 1 Tag später	4350×7.10^{-8} A.

Diesem Abfallen entspricht die starke Leitfähigkeitsabnahme der Kurve II in Fig. 8 im Intervall 60—20°, da der Punkt für 20° erst nach 3 Stunden abgelesen wurde.

Andererseits läfst sich durch rasches Kühlen ein noch wesentlich besser leitendes Präparat erhalten, entsprechend Linie 3→4 der Fig. 3.

So zeigte Pastille IX bei gewöhnlichem Abkühlen ein Maximum der Leitfähigkeit entsprechend einer Stromstärke von 7400×7.10^{-8} A. Wurde sie jedoch bei 140° aus dem Ofen genommen, so stieg die Leitfähigkeit bis auf $11000 \times 7 \cdot 10^{-8}$ in wenigen Minuten.

Es handelt sich hier also um einen labilen Zustand, der durch rasches Abkühlen erhalten werden kann, ein „unterkühltes" Produkt. Der Grad dieser Unterkühlung ist, abgesehen von der Geschwindigkeit der Abkühlung auch noch von anderen, bisher nicht näher ergründeten Bedingungen abhängig. So stellt Pastille X, Fig. 8, zweifellos ein stärker unterkühltes Produkt dar als Pastille VII, obgleich die Abkühlungszeiten gleich waren.

Dieser Umstand, dafs die beim Erwärmen unter Wärmeabgabe entstehende Form bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig ist, im Verein mit dem merkwürdigen Verlauf der Erwärmungskurve und ihr abweichender Gang gegenüber der Abkühlungskurve, sowie die Abhängigkeit in der Lage der Maxima von der Geschwindigkeit, legten die Vermutung nahe, dafs es sich um ein mit der Temperatur verschiebbares Gleichgewicht zweier Modifikationen handele, welches aber infolge der Trägheit der Umwandlung nicht erreicht würde. Es war jedoch zu hoffen, dafs dasselbe wenigstens im Ge-

biete höherer Temperaturen würde erreicht werden können. Dies war tatsächlich auch der Fall, und die Gleichgewichtskurve liefs sich bis etwa in die Gegend von 160° verfolgen. Es ist daher naheliegend, auch für tiefere Temperaturen die Existenz eines solchen Gleichgewichtes anzunehmen.

Messungen zu Linie 3 → 7 der Fig. 3.

Tabelle 8.

Pastille VI

von oben		von unten	
Temp. in °	Stromstärke	Temp. in °	Stromstärke
196.5	10550 × $7 \cdot 10^{-8}$	174	9350 × $7 \cdot 10^{-8}$
181	9700 „	174	9200 „
172	9150 „	165	7900 „
164	8750 „	175	9200 „
190	11100 „	187	10250 „
		197	11300 „

Die Verhältnisse sind in Fig. 9 wiedergegeben.

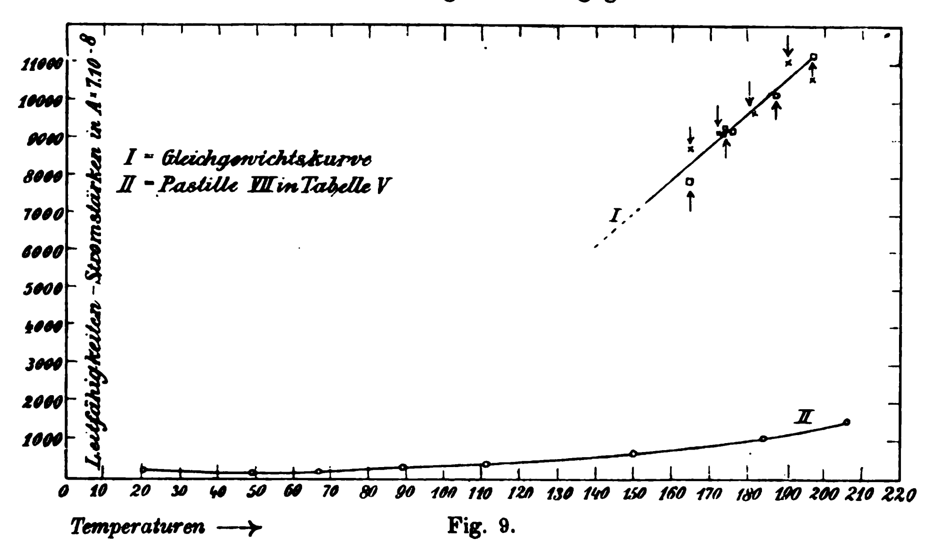


Fig. 9.

Die Messungen wurden so ausgeführt, dafs an jedem Punkt solange gewartet wurde bis Konstanz eingetreten war. Bei absteigender Temperatur wurde folgendes beobachtet:

Gleich nach dem Beginn der Abkühlung stieg die Leitfähigkeit stark an und näherte sich dann langsam beim Konstanthalten der

Gleichgewichtskurve. Es dauerte bereits in der Gegend von 180° Stunden bis der Punkt der konstanten Leitfähigkeit erreicht war. Bei ansteigender Temperatur dagegen beobachtete man das folgende Verhalten:

Zunächst nach dem Anwärmen trat eine Abnahme der Leitfähigkeit ein, dann erfolgte aber rasch Zunahme und die Gleichgewichtskurve wurde noch während der Erwärmung erreicht.

Man sieht also, daſs bei ansteigender Temperatur viel raschere Gleichgewichtseinstellung erfolgt als bei fallender. Dies erklärt, warum der bei fallender Temperatur bestimmte Wert für 164° zu hoch ist; das Gleichgewicht war zweifellos hier noch nicht erreicht. (Die Gleichgewichtskurve hat also in dem untersuchten Gebiet einen stark positiven Temperaturkoeffizienten.)

Man erkennt auch leicht, daſs der erste Teil der Abkühlungskurve, Tafel VI, bis 200° einer Bewegung auf der Gleichgewichtskurve entspricht, im ganzen übrigen Teil also etwa im Gebiet unterhalb 200° ist das Gleichgewicht stark unterkühlt.

Messungen zu Linie 4 → 5 → 7 der Fig. 3.

Wie bereits auf S. 414 gezeigt, nimmt die Leitfähigkeit der rasch abgekühlten Form B bei Zimmertemperatur stetig ab. Diese Abnahme wird sehr beschleunigt durch Verreiben.

Es ist anzunehmen, daſs diese Abnahme einer Bewegung der Leitfähigkeit in der Richtung auf das Gleichgewicht znzuschreiben ist. Es würde jedoch, da die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Annäherung an das Gleichgewicht rasch abnimmt, in absehbarer Zeit dasselbe bei ruhigem Stehen nicht erreicht werden. Es stellte sich aber heraus, daſs die Bewegung durch Zerreiben auſserordentlich befördert wird. Durch Reiben und Wiederpressen von Pastillen der Form B sank die Leitfähigkeit auf etwa $^1/_{100}$ ihres Wertes. Man kann annehmen, daſs der so erhaltene Wert die Leitfähigkeit des erreichten Gleichgewichtes für Zimmertemperatur darstellt.

Die so erhaltene Form zeigt beim Erwärmen zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit, geht bei 60° durch ein Minimum und zeigt sodann eine starke Zunahme der Leitfähigkeit.

(S. Tabelle 9, S. 417.)

Die Resultate dieser Tabelle sind in Fig. 10 graphisch dargestellt.

Tabelle 9.

Pastille VIII war aus Selen gepreſst, welches 4 Tage lang auf Temperaturen zwischen 160—190° gehalten worden war.
Es zeigte beim Erwärmen folgendes Verhalten.

Temp. in °	Stromstärke
25	128.5 × $7 \cdot 10^{-8}$
51	128.0 „
69	109.5 „
81	122.5 „
105	212.5 „
128	395 „
143	545 „
162	800 „
177	1040 „
184	1240 „

Pastille VII, vergl. Tabelle IV hatte nach der Umwandlung in die Form B bei 20° eine Leitfähigkeit entsprechend 19150 × $7 \cdot 10^{-8}$ A. nach dem Pulvern und Pressen eine solche von nur 185 × $7 \cdot 10^{-8}$; beim Erhitzen ergaben sich folgende Werte.

Temp. in °	Stromstärke
20	185 × $7 \cdot 10^{-8}$
49	165 „
67	170 „
89	235 „
111	350 „
150	695 „
184	1040 „
206	1500 „

Pastille X. 4 Tage bei einer Temperatur von 180—200° erhitztes Selen, dann gepulvert und gepreſst.

Temp. in °	Stromstärke
20	100 × $7 \cdot 10^{-8}$
62	92.5 „
103	235 „
124	345 „
145	520 „
158	660 „
182	970 „
194	1280 „
205	1900 „

Diese Form zeigt natürlich gleichfalls bereits bei tieferen Temperaturen den Übergang zu der besser leitenden Form und die Steilheit ihres Anstieges ist sicherlich von der Geschwindigkeit der

Erwärmung abhängig. Die vorstehenden Versuche sind sämtlich in gleichen Zeiten ausgeführt (ca. 2° pro Minute).

Erhält man die so erhaltenen Präparate weiter auf der Temperatur von 180—200° konstant, so verhalten sie sich ähnlich wie die Form A, nur, daſs meist rascher die Umwandlung sich vollzieht.

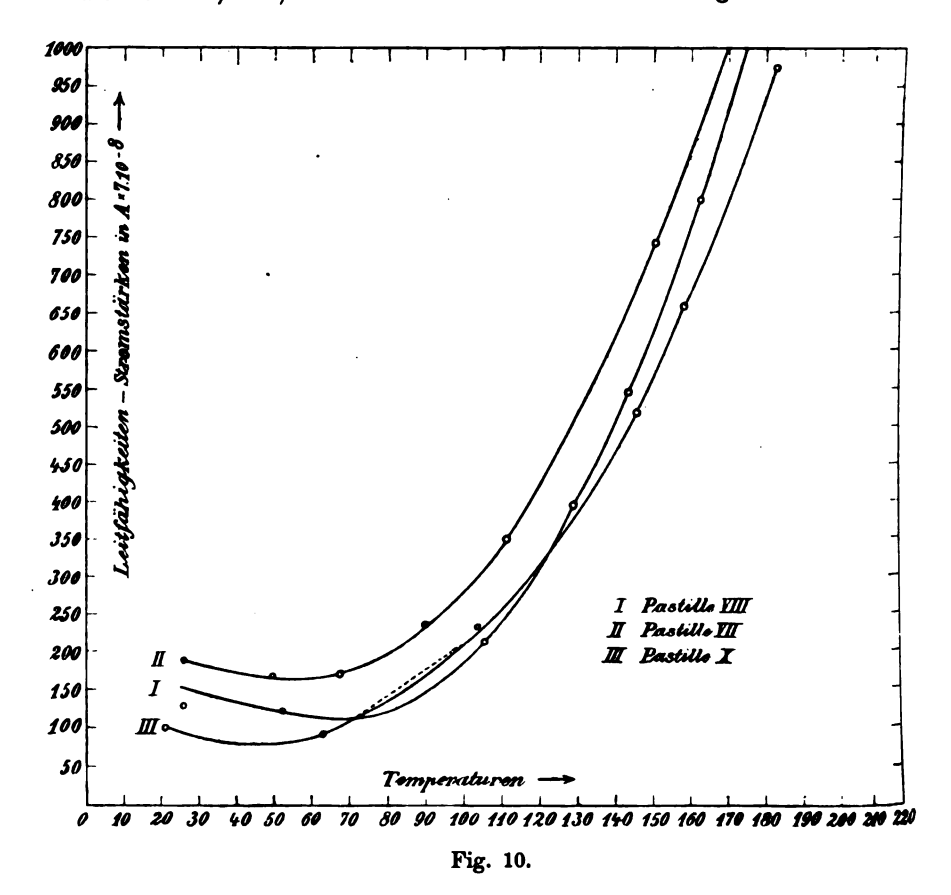


Fig. 10.

Beim Abkühlen beobachtet man, daſs selbst vollständig umgewandelte, d. h. bis zur Konstanz der Leitfähigkeit erhitzte Pastillen dieser Art häufig die Überkaltungskurven der Form B nur schwach zeigen.

(S. Tabelle 10, S. 419.)

Es zeigt sich also bis zu der Temperatur von 120° keine Richtungsänderung. Es wurde wieder erwärmt und nochmals 7 Stunden bei 195° konstant gehalten; hierbei stieg die Leitfähig-

Tabelle 10.

Pastille VIII wurde 24 Stunden bei ca. 190° erwärmt, die Leitfähigkeit war angenähert konstant geworden. Beim Abkühlen ergaben sich folgende Werte.

Temp. in °	Stromstärke
190	1160 × $7 \cdot 10^{-8}$ A.
188	1090 „
186	1080 „
174	875 „
170	815 „
156	725 „
145	665 „
135	650 „
120	595 „

keit auf 1940 × 7.10^{-8}. Beim Abkühlen ergaben sich folgende Werte:

Temp. in °	Stromstärke	Temp. in °	Stromstärke
195	1940 × $7 \cdot 10^{-8}$	165	1610 × $7 \cdot 10^{-8}$
192	1860 „	155	1630 „
188	1780 „	134	1700 „
181	1700 „	127	1705 „
174	1645 „	108	1695 „
		20	1170 „

Diesmal tritt also eine Richtungsänderung allerdings erst bei 155° ein und ein sehr schwaches Maximum zeigt sich bei 130°.

Andererseits gaben einige Präparate bereits nach verhältnismäfsig kurzem Konstanthalten auf 180—200° und lange, bevor konstante Leitfähigkeit erreicht war, recht gute Unterkühlungen.

Pastille IV war nur ca. 3½ Stde. bei 200° gehalten worden, die Leitfähigkeit hatte noch lange nicht ihr Maximum erreicht. Nach dem Abkühlen gab dieselbe nachstehendes Verhalten.

Erwärmen		Abkühlen	
Temp. in °	Stromstärke	Temp. in °	Stromstärke
20	1425 × $7 \cdot 10^{-8}$	204	1810 × $7 \cdot 10^{-8}$
62	1120 „	187	1625 „
69	1325 „	168	1825 „
87	1875 „	150	2200 „
99	1975 „	94	2900 „
117	2175 „	85	2850 „
130	2275 „	77	2850 „
141	2150 „	50	2400 „
167	1925 „	40	2200 „
181	1915 „		
193	1700 „		
202	1725 „		
204	1810 „		

Zur richtigen Beurteilung der in den 4 Figuren 5 ← 10 dargestellten Ergebnisse sei noch auf den verschiedenen Mafsstab derselben hingewiesen. Auch die gute Reproduzierbarkeit der Messungen, die noch durch eine grofse Reihe nicht angeführter Versuche bestätigt wird, sei nochmals betont.

Es wurden auch Versuche gemacht, die Leitfähigkeit des Selens in Graphitzellen zu bestimmen. Die Resultate waren qualitativ dieselben wie die an den Pastillen erhaltenen. Die Versuche mit den Zellen waren jedoch im Gegensatz zu denjenigen mit den Pastillen schlecht reproduzierbar, was auf ein Abreifsen des Selens von den Elektroden zurückzuführen ist. Es war auch leicht, sich durch den Augenschein hiervon zu überzeugen. Das Selen safs nach mehrmaligem Erwärmen nur locker zwischen den Elektroden und zeigte Risse und Sprünge. Immerhin sind die Versuche wichtig, da sie beweisen, dafs die an Pastillen erhaltenen Resultate nicht mit einem Einflufs der Pressung in Zusammenhang zu bringen sind.

Besprechung der Resultate.

Es ist also in Vorstehendem folgendes mit Sicherheit nachgewiesen worden: 1. dafs die zunächst bei der Kristallisation des Selens entstehende Form A mit schlechter Leitfähigkeit und positiven Temperaturkoeffizienten sich bei einer Temperatur oberhalb 160° umwandelt in eine andere Form B, die bei genügend raschem Abkühlen einen vollständig negativen Koeffizienten besitzt und bei gewöhnlicher Temperatur ca. 1500—2000 mal besser leitet als A. Diese Form zeigt jedoch die Erscheinung, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist und langsam unter Widerstandserhöhung sich umwandelt. Diese Umwandlung wird rasch durch Reibung und Druck bewirkt. 2. Wurde nachgewiesen, dafs bei höheren Temperaturen ein mit der Temperatur verschiebbares Gleichgewicht zwischen zwei Formen existiert. Dieses Gleichgewicht konnte bei hohen Temperaturen von beiden Seiten erreicht werden. Die Gleichgewichtsform leitet mit zunehmender Temperatur besser. Man wird wohl nicht fehlgehen, auch für die tieferen Temperaturen die Existenz eines Gleichgewichtes anzunehmen, das jedoch nur aufserordentlich langsam sich einstellt.

Die Form des erreichten Gleichgewichtes ist als die einzige bei allen Temperaturen dauernd stabile Form des metallischen Selens anzusehen.

Es werfen sich nun folgende Fragen auf:

1. Welches ist die zweite der Gleichgewichtskomponenten? Ist es nötig, zwei neue Formen B_1 und B_2 anzunehmen, oder kann etwa A die eine der Komponenten sein?

2. Wie verläuft die Gleichgewichtskurve? Zeigt sie etwa, wie in dem gemessenen Stück, auch weiterhin einen geradlinigen Verlauf?

3. Ist es anzunehmen, daſs bei der Temperatur 180—200° nur eine Umwandlung stattfindet, oder ist noch ein anderer Vorgang nebenher anzunehmen?

Auf alle diese Fragen läſst sich zurzeit eine bestimmte Antwort nicht geben, es lassen sich aber schon jetzt einige Vermutungen aussprechen, die als Ausgang für meine folgenden Untersuchungen über diesen Gegenstand dienen sollen.

Zunächst ist zu Punkt 1 zu bemerken, daſs die Erhitzungskurve der Form B mit ihren Maxima und Minima eine auffallende Ähnlichkeit mit den Leitfähigkeitskurven zeigt, die Hittorf[1], Bellatti und Lussana[2] für die Selenide des Silbers und Kupfers beobachtet haben. Wenn man von dem letzten Minimum absieht, so sind die Kurven fast identisch, wie aus Figur 11 ersichtlich. Auch, daſs nach dem Erhitzen beim Abkühlen der Widerstand nicht wieder auf seine ursprüngliche Höhe zurückkehrt, stimmt mit den Beobachtungen am Selen überein. Es könnte dies die Vermutung nahelegen, daſs es sich hier um eine Verbindung eines metallischen Selens mit einem nichtmetallischen Selen, ein Selenselenid handele. Hierfür spräche auch, daſs die eine Form des Selens A sich wie ein Nichtmetall in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit verhält (positiver Koeffizient, schlechte Leitfähigkeit), die andere B wie ein Metall (negativer Koeffizient, gute Leitfähigkeit), sowie der amphotere Charakter des Selens.

Es soll aber diese Ansicht nur mit aller Reserve hier wiedergegeben werden, da ein solcher Fall der Bildung einer chemischen Verbindung innerhalb eines Elementes bisher noch nicht studiert worden ist. Immerhin ist es von Interesse, das Verhalten der Selenide einem genaueren vergleichenden Studium zu unterwerfen und hoffe ich binnen kurzem darauf zurückkommen zu können.

---

[1] *Pogg. Ann.* 84 (1851), 1.

[2] *Atti Ist. Veneto* [6] 6, 189.

Gegen die Annahme der Form A als der einen Komponente spricht allerdings der Umstand, dafs bei dem Vorgang 2→3 positive Wärmetönung beobachtet wurde. Aus dem zweiten Hauptsatz folgt aber, dafs bei umkehrbaren Vorgängen mit steigender Temperatur sich der Vorgang vollzieht, der Wärme verbraucht, mit fallender derjenige, der Wärme abgibt. Es würde also, wenn man

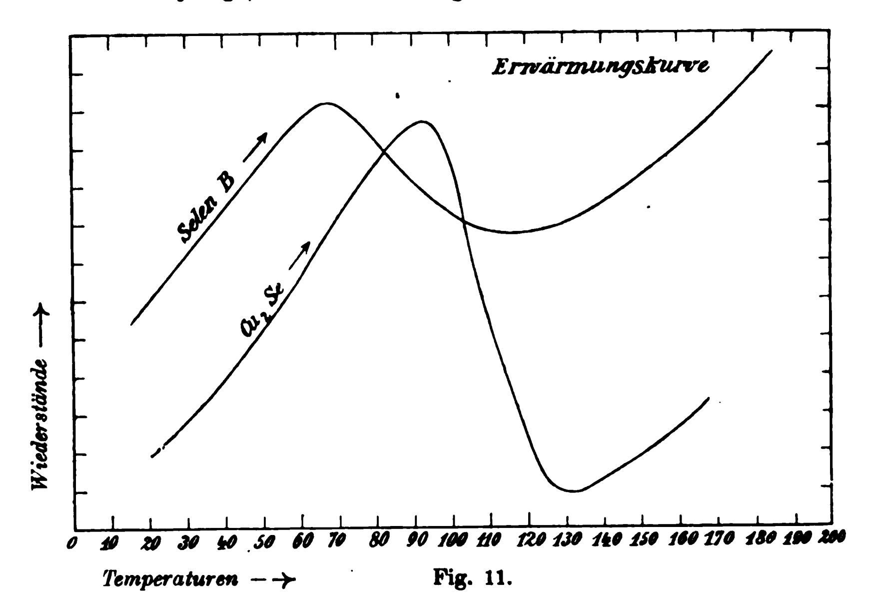


Fig. 11.

A als einen Bestandteil annähme, der Vorgang in der Richtung 7→3 Wärme abgeben, der umgekehrte Wärme verbrauchen, was nicht wahrscheinlich ist.

Dies gilt allerdings nur, wenn man aus dem Verlauf der gemessenen Gleichgewichtskurve folgern will, dafs bei höheren Temperaturen die besser leitende Form überwiegt, was auf Grund der weiter unten folgenden Betrachtungen nicht notwendig ist. Um so mehr Interesse wird eine nochmalige genaue thermische Durchprüfung der Wärmetönungen bei der Gleichgewichtsverschiebung bieten.

Für die Existenz einer dritten Form B_2 liegen andererseits keinerlei sichere Andeutungen vor. Eine Aufklärung über die Verhältnisse ist durch genauere Erforschung der Gleichgewichtskurve am ehesten zu erwarten.

Die Möglichkeit, diese Kurve noch für ein wesentlich gröfseres Stück zu realisieren, scheint nicht ausgeschlossen, da es möglich sein dürfte, durch Erschütterungen oder Druck bei bestimmter

Temperatur das Gleichgewicht von oben zu erreichen, während die Einstellungsgeschwindigkeit von unten nicht so gering zu sein scheint, um nicht durch andauerndes Konstanthalten auch bei tieferen Temperaturen an das Gleichgewicht heranzukommen.

Zur Beantwortung der zweiten Frage nach der mutmafslichen Gestalt der Gleichgewichtskurve ist zunächst zu fragen, ob bei vorhandenem Gleichgewicht die Leitfähigkeit eine Summe aus den Leitfähigkeiten der Komponenten zu sein braucht. Sind die beiden Modifikationen in Form chemischer Verbindungen oder fester Lösungen nebeneinander vorhanden, so wird dies voraussichtlich nicht der Fall sein, wie Erfahrungen bei Metallegierungen und den Sulfiden und Seleniden der Metalle lehren. Bei kontinuierlich sich änderndem Gleichgewichtsverhältnis wäre daher ein geschweifter Verlauf oder ein Minimum resp. Maximum der Leitfähigkeits-Gleichgewichtskurve wahrscheinlich. Hierfür spricht auch der Verlauf der Erwärmungskurve der Form B, deren plötzlicher Richtungswechsel zwischen 70—130° sich nur durch eine entsprechende Änderung in der Gleichgewichtskurve erklären läfst. (Aus diesem Grunde ist in Figur 3 die mutmafsliche Gleichgewichtskurve geschweift gezeichnet.)

Hatte letztere einen gleichmäfsigen geradlinigen oder etwa asymptotischen Verlauf, so wäre für die Erwärmung der Form B zu erwarten, dafs sie sich stetig der Gleichgewichtskurve näherte, also die Leitfähigkeit abnimmt und nach Erreichung der letzteren auf dieser fortschreitet, die Leitfähigkeit also wieder zunimmt. Es wäre also dann ein einziges flaches Minimum zu erwarten.

In betreff des dritten Punktes läfst sich folgendes übersehen: Bei 180—200° findet eine Leitfähigkeitszunahme infolge der Bildung von B statt. Beim Abkühlen treten Verzögerungserscheinungen auf, d. h. wir erhalten eine Kompromifskurve zwischen dem Temperaturkoeffizienten der gebildeten Form B und ihrem Bestreben, sich teilweise in die Gleichgewichtsform umzuwandeln. Welcher dieser beiden Vorgänge überwiegt, ist abgesehen von der Geschwindigkeit der Operation noch von einer Reihe nicht näher aufgeklärter Nebenumstände abhängig und man ist daher wohl berechtigt anzunehmen, dafs gewisse in der Substanz selbst oder im Gasraum enthaltene Katalysatoren beschleunigend oder hemmend auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wirken. Welcher Art diese Katalysatoren sind, ob sie in den Graphitelektroden oder vielleicht in einem geringen, durch Feuchtigkeit entstandenen Oxydgehalt des

Selens zu suchen sind, läſst sich vor der Hand noch nicht sagen. Smith und Holmes[1] haben bei ihrer Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen Schwefel λ und Schwefel μ gefunden, daſs geringe Mengen Ammoniak die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung so erhöhen, daſs es nicht gelingt, dasselbe zu unterkühlen, während SO_2 u. a. die Einstellung stark verzögern.

Es soll daher versucht werden, einen solchen Katalysator auch für das Selen zu finden. Sollte dies gelingen, so würde natürlich die Festlegung der Gleichgewichtskurve sehr erleichtert werden.

Die abweichenden Resultate früherer Forscher.

Die meisten der bisher angestellten Versuche sind an Selenzellen, deren Elektroden noch dazu aus Metall waren und mit ungereinigtem Selen gemacht worden. Welchen Einfluſs aber selbst die geringsten Spuren von Verunreinigungen auf das Verhalten des Selens haben, habe ich oft genug während der vorliegenden Arbeit zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Ich werde in einer folgenden Mitteilung, die sich mit den chemischen Eigenschaften des Selens beschäftigen wird, näheres darüber mitteilen.

Auf diese Versuche brauche ich deshalb kaum einzugehen. Dagegen sind die Versuche von Saunders[2] und Bidwell[3] mit angeblich gut gereinigtem Material und möglichster Vermeidung von Fehlerquellen ausgeführt worden.

Saunders untersuchte die Umwandlung des Selens im Dilatometer und konnte eine Andeutung für eine Umwandlung des metallischen Selens nicht finden. Es ist aber wohl möglich, daſs in Gegenwart eines Lösungsmittels die labile Form A gar nicht oder nur vorübergehend entsteht, und sofort in B übergeht, und daſs sich ebenfalls unter dem Einfluſs der Dilatometerflüssigkeit die Verschiebung zwischen den Gleichgewichtskomponenten beim Erhitzen und Abkühlen stets auf der Gleichgewichtslinie vollzieht und daher eine diskontinuierliche Dichteänderung nicht bemerkbar wird.

Bidwell untersuchte die Leitfähigkeiten von Platten, die er aus reinem kristallisierten Selen durch Polieren erhielt und auf die er die Elektroden aufdrückte. Er konnte keinerlei Form beobachten,

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2993.

[2] l. c.

[3] l. c.

die in dem Intervall 0—100° einen anderen als positiven Temperaturkoeffizienten gehabt hätte. Auf welche Ursachen diese abweichenden Ergebnisse BIDWELLS zurückzuführen sind, habe ich bisher nicht ermitteln können.

Über die Löslichkeit des Selens.

PETERSEN und auch SAUNDERS geben an, dafs das Selen nicht vollständig beim Erhitzen kristallisiere und auch nach sehr langem Erhitzen auf Temperaturen bis zu 150° noch amorphes Selen enthielte. Da diese Eigenschaft sehr merkwürdig erschien, und auch das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung hätte beeinflussen können, so wurden diese Angaben in folgender Weise nachgeprüft.

Zunächst wurde fein zerriebenes amorphes Selen in drei 200 ccm fassenden Flaschen mit 100 ccm reinstem über Hg und $CaCl_2$ mehrfach umdestillierten Schwefelkohlenstoff versetzt und gleichmäfsig geschüttelt. Nach zweimal 24 Stunden wurde abfiltriert, ein aliquoter Teil, etwa 75 ccm, in ein gewogenes Gefäfs abgemessen, abdestilliert, der Rückstand bei 80° getrocknet und gewogen. Es wurde für das Selen eine Löslichkeit von 0.065 g in 100 ccm Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur bestimmt. Nun wurden der Reihe nach unter den gleichen Bedingungen untersucht:

1. Selen, welches 6—7 Stunden auf 180° erhitzt war,
2. Selen, welches aus dem Schmelzflufs bei 200° kristallisiert war,
3. Selen, welches einmal rasch auf 140° erhitzt war.

Bei den Versuchen 1 und 2 war bei allen Proben der Schwefelkohlenstoff nach zweimal 24 Stunden vollständig farblos und nach dem Abdestillieren konnte keine wägbare Menge Selen gefunden werden. Bei 3 hatte sich allerdings der Schwefelkohlenstoff lichtgelb gefärbt. Im Rückstand waren jedoch nur 0.4 mg Selen, ungefähr 0.6 $^0/_0$ der angewandten Substanz.

Es geht also hieraus hervor, dafs das Selen, wie es zu meinen Versuchen gelangte, stets so gut wie vollständig kristallisiert war.

Da PETERSEN am Rückflufskühler gearbeitet hat, so ist es immerhin möglich, dafs bei höheren Temperaturen das kristallisierte Selen eine geringe Eigenlöslichkeit besitzt. Versuche hierüber sollen angestellt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde reines Selen dargestellt.

2. Es wurden Versuche über die Wärmetönungen beim Erhitzen und Abkühlen des Selens gemacht und eine monotrope Umwandlung des zuerst kristallisierten Selens in eine andere Form unter Wärmeabgabe beobachtet.

3. Es wurde nachgewiesen, dafs diese Umwandlung sich auch bei tieferen Temperaturen vollzieht und dafs es sich hier um einen langsamen, lange andauernden Vorgang handelt.

4. Es wurden Versuche über die Leitfähigkeit des Selens in Zellen und in Form von Pastillen (geprefsten Pulvern) bei allen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt gemacht.

5. Es wurde hierbei zum erstenmal mit Sicherheit die Existenz mehrerer kristallinischer leitender Selenformen nachgewiesen, die sich durch wesentlich andere Leitfähigkeit anderen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, Beständigkeit, Aussehen, Härte usw. voneinander unterscheiden, und somit die gegenteiligen Angaben früherer Forscher widerlegt.

6. Es wurde nachgewiesen, dafs bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen zwei Selenformen existiert, welches mit der Temperatur verschiebbar ist, und die Wahrscheinlichkeit, dafs ein solches auch für tiefere Temperaturen besteht nahegelegt. Das Gleichgewicht wurde auf einem beschränkten Temperaturgebiet von beiden Seiten her erreicht.

Es ist dies das erste Beispiel für ein chemisches Gleichgewicht zwischen zwei Formen desselben Grundstoffes in der festen Phase.

7. Es wurde nachgewiesen, dafs entgegen den Angaben früherer Autoren reines Selen beim Erhitzen vollständig kristallisiert und dafs das so kristallisierte in reinem Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur eine nachweisbare Löslichkeit nicht besitzt.

Zum Schlufs sei es mir vergönnt, Herrn Prof. Dr. Luther, der mir im Verlaufe der vorstehenden Arbeit manchen wertvollen Rat hat zuteil werden lassen, für seine Liebenswürdigkeit und sein Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Phys.-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1906.

Thalliumoxyde.

(I. Abhandlung.)

Von

Otto Rabe.

Einleitung.

C. F. Schönbein[1] hat schon im Jahre 1864, also bereits drei Jahre nach der Entdeckung des Elementes Thallium durch Crookes[2], die Reaktion von Hydroperoxyd mit Thallium und seinen Verbindungen beschrieben.

Nach seinen Angaben überzieht sich die glänzende Oberfläche metallischen Thalliums bei der Einwirkung von Hydroperoxyd mit einer tiefbraunen Hülle von Thalliumoxyd, an dem dann später eine Sauerstoffentwicklung eintritt, indem es sich mit weiterem Hydroperoxyd zu wasserlöslichem Thalliumoxydul und Wasser umsetzt. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt also zuerst oxydierend, dann reduzierend.

Über das Verhalten von Thalliumoxydul gegen Hydroperoxyd bemerkt Schönbein folgendes; „Was das gelöste Thalliumoxydul betrifft, so läſst es sich mit Wasserstoffsuperoxyd vermischen, ohne daſs das braune Oxyd entstünde oder Sauerstoff entbunden würde. Ich bewahre eine solche Mischung schon mehrere Wochen lang auf und finde, daſs dieselbe immer noch auf Thalliumoxydul und Wasserstoffsuperoxyd reagiert."

Seit dieser Arbeit sind dann bis heute meines Wissens keine weiteren Beobachtungen über diese Reaktion mitgeteilt worden. Die nachfolgende Abhandlung, die den ersten Teil einer eingehenden Untersuchung über Thalliumoxyde bildet, soll nun über die Ergebnisse berichten, welche das Studium der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Thalliumoxydulhydrat in alkalischer Lösung lieferte.

---

[1] C. F. Schönbein, *Journ. prakt. Chem.* **93** (1864), 38—40.

[2] Crookes, *Chem. News* **3** (1861), 193. 303; **3** (1861), 44. 130.

I. Braunes Thallioxyd, Tl_2O_3.

Versetzt man stark alkalische Thallosalzlösungen bei Zimmertemperatur mit 3—5 % iger wässeriger Hydroperoxydlösung,[1] so fällt bei genügender Konzentration des Thalliumsalzes augenblicklich ein erdfarbiger bis schwarzbrauner flockiger Niederschlag aus, der bei längerem Stehen unter der Fällungsflüssigkeit eine schokoladenbraune Farbe annimmt und zugleich in eine seidenglänzende feinkristalline Form übergeht. Sinkt die Konzentration des Thallosalzes unter 1 %, so erscheint der Niederschlag nur ganz langsam beim Schütteln. Konzentrierte 30 % ige Hydroperoxydlösung beschleunigt die Fällung. Das überschüssig zugefügte, nicht zur Oxydation von Thallosalz verbrauchte Hydroperoxyd, zersetzt sich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, ohne dafs dabei der braune Niederschlag wieder verschwindet.

Eine genaue Beobachtung dieser Reaktion in etwa 2 % igen Thallosalzlösungen zeigt, dafs vor dem braunen Niederschlag zuerst ein rotvioletter und dann ein glänzend schwarzer Niederschlag auftreten, die sich aber aufserordentlich rasch in den braunen Körper umwandeln. Das schwierige Studium dieser sehr labilen Zwischenprodukte wird schon seit einiger Zeit bearbeitet. Es soll später darüber berichtet werden.

Zur Untersuchung des braunen Niederschlages wurde eine gröfsere Menge davon in folgender Weise dargestellt.

350 g einer 2.7 % igen wässerigen Lösung reinen Thallosulfats[2] (Tl_2SO_4) wurden mit 3 g festen reinen Kaliumhydroxyds versetzt, d. h. 0.9 g mehr, als nach der Berechnung zur Umsetzung von Thallosulfat in Thallohydroxyd nötig sind. Zu dieser Lösung wurden dann tropfenweise und unter stetem Umschütteln der Fällungsflüssigkeit 8.5 g 30 % iger Hydroperoxydlösung gefügt. Das ist nach der Berechnung rund die Menge Hydroperoxyd, die für die Oxydation des in der Lösung enthaltenen einwertigen Thalliums zu dreiwertigem Thallium erforderlich ist. Der entstandene schokoladenbraune Niederschlag blieb unter zeitweisem Umschütteln 6 Stunden unter der Fällungsflüssigkeit stehen. Dann wurde vom Niederschlag abfiltriert, und dieser zuerst mit Wasser von Zimmertemperatur und schliefslich mit absolutem Alkohol und Äther

---

[1] Durch entsprechende Verdünnung der von MERCK gelieferten 30 % igen wässerigen Lösung chemisch reinen Hydroperoxyds (Perhydrol) dargestellt.

[2] Vergl. OTTO RABE, *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 175.

sorgfältig ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 7.1 g lufttrockener Substanz.

6.7724 g davon wurden im Vakuum über frischem Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; sie gaben dabei nur 0.0200 g = 0.29 $^0/_0$ Wasser ab.

Beim Erhitzen für sich im trockenen Rohr gibt der braune Körper ebenfalls keine merkliche Wassermenge ab, da an den kühl gehaltenen Teilen der Rohrwandung kein sichtbarer Wasserbeschlag auftritt.

Auf Rotglut erhitzt schmilzt die Substanz zu bräunlichgelber Flüssigkeit.

Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint die Substanz mikrokristallin. Im polarisierten Licht tritt keine Aufhellung ein, vielleicht wegen der geringen Lichtdurchlässigkeit der Substanz.

Verdünnte Mineralsäuren lösen den braunen Niederschlag beim Erwärmen ziemlich leicht; konzentrierte Säuren lösen noch rascher. Diese sauren Lösungen geben beim Übersättigen mit fixen Alkalien oder Ammoniak die bekannte rötlichbraune, an Eisenhydroxyd erinnernde schleimige Fällung von Thalliumoxydhydrat.

Es wurde nun der Thalliumgehalt der Substanz quantitativ bestimmt. Dazu wurde die abgewogene Menge des braunen Körpers in möglichst geringem Überschufs von schwefliger Säure klar gelöst. Nach dem Wegdampfen der überschüssigen schwefligen Säure auf dem Wasserbad wurde dann in dieser Lösung das Thallium als Thalliumjodür (TlJ) bestimmt nach der zuerst von WERTHER[1] angegebenen und von HEBBERLING[2] und BAUBIGNY[3] weiter entwickelten Methode. Dabei gaben

I. 0.2708 g Substanz 0.3898 g TlJ.
II. 0.3972 g Substanz 0.5716 g TlJ.

Berechnet	Gefunden:
für Tl_2O_3: 89.48 $^0/_0$ Tl.	I. 88.70 $^0/_0$, II. 88.69 $^0/_0$ Tl.
für $Tl_2O_3.H_2O$: 86.08 $^0/_0$ Tl.	

Es liegt also nach Eigenschaften und Analyse nahezu wasserfreies feinkristallines braunes Thallioxyd vor.

In einer weiteren Reihe systematischer Versuche mit Thallosulfatlösungen bestimmten Gehaltes wurden dann die Bedingungen

[1] G. WERTHER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **3** (1864), 1.
[2] HEBBERLING, *Lieb. Ann.* **134** (1865), 11.
[3] BAUBIGNY, *Compt. rend.* **113** (1891), 544.

festgestellt, unter denen bei dieser Reaktion eine möglichst hohe Ausbeute an Thallioxyd zu erreichen ist. Die Beschreibung dieser Versuche und der dabei erhaltenen Zahlenwerte würde hier zu weit führen. Ich beschränke mich deshalb darauf, die wesentlichen Ergebnisse wie folgt zu formulieren:

Die Oxydation des Thallosalzes und die Fällung als Thallioxyd mit Hydroperoxyd soll ohne merkliche Erwärmung der Fällungsflüssigkeit geschehen.

Das Hydroperoxyd wird darum in einer Anzahl kleiner Portionen und unter stetem Umschütteln der Fällungsflüssigkeit zugefügt. Jedesmal nach Zusatz einer solchen Portion Hydroperoxyd, wozu man zweckmäſsig eine Tropfflasche verwendet, wird die Fällungsflüssigkeit zusammen mit dem entstandenen dunkelfarbigen Niederschlag kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, um die Verwandlung in das schokoladenbraune Thallioxyd zu beschleunigen. Darnach wird die Fällungsflüssigkeit zusammen mit dem jetzt braunen kristallinen Thallioxyd rasch wieder abgekühlt unter der Wasserleitung und hierauf eine zweite Portion Hydroperoxyd zugegeben usw.

Das Hydroperoxyd soll im Überschuſs (das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge genügt) zugefügt werden. Die Konzentration des freien Alkalis in der Fällungsflüssigkeit betrage etwa 3—5 %, die des Thallosalzes etwa 2—3 %.

Wie vorzüglich die Ausbeute an Thallioxyd bei Einhaltung dieser Bedingungen ist, das möge folgender aus einer gröſseren Reihe herausgegriffene quantitative Versuch zeigen:

20 g einer wässerigen Thallosulfatlösung, die in 100 g 2.725 g Tl_2SO_4 enthielt, wurden mit 5 g reiner 20 %iger Kalilauge versetzt. Dazu wurden in der eben beschriebenen Art 3 g einer 10 %igen Hydroperoxydlösung gegeben. Da nach der Berechnung zur vollständigen Oxydation der in der Lösung vorhandenen 0.545 g Tl_2SO_4 schon 1.47 g 1 %iger H_2O_2 Lösung ausreichen, so wurde also in diesem Falle rund die doppelte von der theoretisch erforderlichen Menge Hydroperoxyd zugegeben. Statt der bei diesem Versuch theoretisch möglichen Ausbeute von 0.493 g Thallioxyd wurden 0.483 g erhalten. Die Ausbeute beträgt also in diesem Beispiel 98 %.

Wird dieses kristalline braune Thallioxyd in Mineralsäuren gelöst, so fällt aus der klaren Lösung, wie schon erwähnt wurde, mit

fixen Alkalien oder Ammoniak braunes Thallioxydhydrat aus. Man erhält aber so nicht alles angewandte Thallioxyd in Gestalt von Oxydhydrat zurück, sondern es wird bei der zweckmäfsig durch Erwärmen geförderten Auflösung des Thallioxyds in Säuren ein geringer Teil zu Thallosalz reduziert, wie folgender quantitative Versuch zeigt:

0.2725 g braunes Thallioxyd wurden durch kurzes Erwärmen mit 15 %iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade klar gelöst. Nachdem die Lösung dann mit reinem Natriumkarbonat neutralisiert war, wurde darin nach dem von R. J. MEYER[1] angegebenen Verfahren das Thallisalz quantitativ als Oxydhydrat ausgefällt. Das klare neutralisierte Filtrat vom Thallioxydhydrat Niederschlag gab nach beträchtlichem Einengen und Versetzen mit Jodkaliumlösung in der Wärme zuerst allerdings keinen Niederschlag von Thalliumjodür (TlJ). Nach 12 stündigem Stehen der Fällungsflüssigkeit unter Lichtabschlufs bei Zimmertemperatur hatte sich jedoch eine geringe Menge des gelben Thalliumjodürs abgeschieden und zwar 0.0116 g. Es sind also 2.60 % des im angewandten braunen Tl_2O_3 enthaltenen dreiwertigen Thalliums zu einwertigem Thallium reduziert worden.

Das braune Thallioxyd erleidet aber eine Reduktion nicht nur bei der Einwirkung von Säuren, sondern auch schon beim Erhitzen mit Wasser, wie aus nachstehendem quantitativen Versuch hervorgeht.

0.4407 g braunes Thallioxyd wurden mit 250 g Wasser im ERLERMEYER-Kolben 1 Stunde lang zu lebhaftem Sieden erhitzt. Dann wurde abfiltriert und mit 250 g heifsem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Das stark eingeengte Filtrat gab dann mit Jodkalium 0.0133 g Thalliumjodür. Es sind also 2.08 % des im angewandten braunen Thallioxyd enthaltenen dreiwertigen Thalliums durch die Einwirkung des Wassers reduziert worden.

II. Schwarzes Thallioxyd, Tl_2O_3.

Bei der systematischen Untersuchung der Einwirkung von Hydroperoxyd auf alkalische Thallosulfatlösung wurde beobachtet, dafs einige Male beim Versetzen heifser Thallosalzlösung mit Hydroperoxyd bläulich-schwarze bis bläulich-rote Färbung der Reaktionsflüssigkeit auftrat.

[1] R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 364.

Wurde nun die so gefärbte Flüssigkeit weiter auf dem Wasserbad erwärmt, wobei von Zeit zu Zeit wieder etwas Wasserstoffsuperoxyd zugefügt wurde, so entfärbte sich die Flüssigkeit vollständig, während sich gleichzeitig sehr geringe Mengen eines schweren schwarzen Pulvers zu Boden setzten. Es hatte also wohl der anfänglich äufserst fein in der Flüssigkeit verteilte schwarze Körper die Färbung hervorgerufen. Eine kolloidale Lösung liegt hier nicht vor, da die Filtration der gefärbten Flüssigkeit durch ein doppeltes gehärtetes Filter (Schleicher und Schüll, Nr. 575), den die Färbung verursachenden, fein verteilten schwarzen Niederschlag zurückhielt. Die Ausbeute an dieser schwarzen Substanz war, wie gesagt, bei den ersten Versuchen minimal.

Es mufste also vor allem angestrebt werden, Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter denen bessere Ausbeuten erhalten werden, um die für eine Untersuchung nötige gröfsere Menge des schwarzen Körpers zu beschaffen. Dieses Ziel wurde erreicht in einer Reihe systematischer Versuche, deren Beschreibung hier zu weit führen würde. Es seien deshalb nur die wesentlichen Ergebnisse mitgeteilt:

1. Die günstigste Temperatur für die Darstellung des schwarzen Körpers liegt bei 80—100°.

2. Von grofsem Einflufs auf die Ausbeute ist die Konzentration des Alkalis (Kaliumhydroxyds) in der Fällungsflüssigkeit. Sie soll mindestens 10 % betragen. Sonst erscheint bei im übrigen gleichen Versuchsbedingungen statt der bläulichen eine orange bis blafsrote Färbung. Mit steigender Konzentration des Alkalis steigt nun auch die Ausbeute an schwarzem Niederschlag, bis bei einem Gehalt von 25—35 % Kaliumhydroxyd in der Fällungsflüssigkeit ihr Maximum erreicht ist. Das Filtrat von dem schwarzen Niederschlag ist nun nämlich beinahe thalliumfrei.

3. In weniger weiten Grenzen bewegt sich die zulässige Konzentration des Thallosalzes. Die günstigsten Resultate werden erhalten, wenn die Fällungsflüssigkeit etwa 0.5—2 % Thallosulfat enthält.

4. Das Hydroperoxyd wird unter stetem Umschütteln der Fällungsflüssigkeit in Gestalt verdünnter, etwa 3 %iger Lösung in kleinen Portionen, zweckmäfsig aus einer Tropfflasche, zugegeben. Dadurch wird eine zu hohe lokale Konzentration des Hydroperoxyds in der Fällungsflüssigkeit vermieden, bei der statt des schwarzen Niederschlages das braune, im vorigen Abschnitt beschriebene Thalli-

oxyd ausfällt. Ferner mufs das Hydroperoxyd im Überschufs zugesetzt werden, der sich durch lebhafte Sauerstoffentwicklung infolge der katalytischen Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds verrät.

Nachdem so die günstigsten Versuchsbedingungen ermittelt waren, wurde eine gröfsere Menge der schwarzen Substanz dargestellt. Die stark alkalische Fällungsflüssigkeit wurde zuerst bis zur vollständigen Klarheit durch Asbest filtriert und dann mit Hydroperoxyd gefällt, wie oben beschrieben. Nach beendeter Fällung wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann erkalten gelassen. Der prächtige sammetschwarze Niederschlag mit schwach bläulichem Oberflächenreflex ist ein feines, sehr schweres, sandiges Pulver, das sich nach dem Umschütteln mit der Fällungsflüssigkeit in wenigen Minuten völlig zu Boden senkt, so dafs die überstehende Flüssigkeit wasserklar ist. Nach dem Abgiefsen der konzentriert alkalischen Fällungsflüssigkeit wurde der schwarze Niederschlag 1 Stunde mit einer reichlichen, viermal erneuerten Menge Wassers ausgekocht, um anhaftendes Alkali zu entfernen. Dann wurde er auf einem Filter noch gründlich mit heifsem Wasser und schliefslich mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Unter dem Mikroskop erscheint er als ganz undurchsichtiges, sehr feinkörniges Pulver.

11.031 g der so dargestellten Substanz gaben beim Trocknen im Vakuum über frischem Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz 0.0192 g = 0.17 % Wasser ab. Beim Erhitzen für sich im Rohr spaltet der schwarze Körper keine sichtbare Menge Wasser ab. Er schmilzt bei Rotglut zu einer bräunlich-gelben Flüssigkeit. Die analog wie beim braunen Thallioxyd ausgeführte quantitative Bestimmung des Thalliumgehaltes ergab folgendes Resultat:

I. 0.3034 g schwarzer Substanz lieferten 0.4370 g TlJ.
II. 0.3842 g schwarzer Substanz lieferten 0.5538 g TlJ.

Berechnet:		Gefunden:
für Tl_2O_3	89.48 % Tl.	I. 88.76 % Tl. II. 88.84 % Tl.
für $Tl_2O_3.H_2O$	86.08 % Tl.	

Es liegt also wieder ein nahezu wasserfreies Thallioxyd vor. Dieses schwarze Oxyd ist in 10—15 %iger Schwefelsäure und Salpetersäure wesentlich schwerer löslich als das braune Thallioxyd. Erst konzentrierte Säuren lösen leichter, aber immer noch ziemlich langsam. Die erhaltenen klaren sauren Lösungen

enthalten neben Thallisalz auch etwas Thallosalz. Die nachstehenden quantitativen Versuche geben Aufschlufs darüber, ein wie grofser Bruchteil des in Gestalt von schwarzem Thallioxyd zur Reaktion gebrachten dreiwertigen Thalliums beim Lösen in verdünnten Mineralwässern reduziert wird.

1. 0.3675 g schwarzes Oxyd wurden durch einstündiges Erwärmen mit 50 g 10 %iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad in klare Lösung gebracht. Die saure Lösung wurde dann mit kristallisiertem reinem Natriumkarbonat neutralisiert und hierauf das gesamte darin enthaltene dreiwertige Thallium mit überschüssiger 10 %iger wässeriger Ammoniaklösung als Thallioxydhydrat quantitativ ausgefällt[1]. Der entstandene Niederschlag von Thallioxydhydrat wurde noch 1/4 Stunde mit der Fällungsflüssigkeit zum Sieden erhitzt, wobei er sich unter Wasserverlust dunkler färbt und bessere Filtriereigenschaften bekommt. Nach 24stündigem Stehen unter der Fällungsflüssigkeit wurde vom Niederschlag abfiltriert, und dieser mit kaltem Wasser ausgewaschen. In dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat wurde dann nach starkem Einengen das darin enthaltene einwertige Thallium als Thalliumjodür bestimmt. Es wurden so 0.0309 g Thalliumjodür erhalten.

Also 5.77 % des im schwarzen Thallioxyd enthaltenen dreiwertigen Thalliums wurden beim Lösen des Oxyds in verdünnter Schwefelsäure reduziert.

2. Ganz analog wurde eine Lösung des schwarzen Thallioxyds in 10 %iger Salpetersäure dargestellt und auf ihren Gehalt an Thallosalz untersucht. Hier gaben 0.3212 g Oxyd 0.0284 g Thalliumjodür. Es wurden also hier 6.09 % des dreiwertigen Thalliums zu einwertigem reduziert.

3. In 10 %iger Salzsäure ist das schwarze Thallioxyd wesentlich leichter löslich als in Schwefel- und Salpetersäure. Hier genügt zur klaren Lösung des Oxyds schon ein Übergiefsen mit der mäfsig warmen Säure. Es war deshalb in diesem Falle von vornherein eine geringere Reduktion zu erwarten. Der quantitative Versuch bestätigte diese Erwartung. Denn 0.2794 g schwarzes Thallioxyd lieferten hier nur 0.0064 g Thalliumjodür. D. h. beim Lösen des Oxyds in Salzsäure sind nur 1.39 % des dreiwertigen Thalliums reduziert worden.

Schliefslich wurde das schwarze Thallioxyd auch noch auf sein

[1] R. J. Meyer, l. c.

Verhalten gegenüber kochendem Wasser geprüft, und zwar ganz analog, wie es oben beim braunen Thallioxyd beschrieben wurde. 1.0613 g schwarzes Oxyd gaben dabei nur 0.0046 g Thalliumjodür. Es werden also nur 0.27 % des im schwarzen Oxyd enthaltenen dreiwertigen Thalliums durch kochendes Wasser zu einwertigem reduziert.

III. Dichtebestimmungen der beiden Oxyde.

Die Dichte der beiden Oxyde wurde in einem MUTHMANNschen Pyknometer von 15 ccm Inhalt mit möglichster Genauigkeit bestimmt, soweit man überhaupt bei der pyknometrischen Dichtebestimmung pulverförmiger fester Körper von Genauigkeit reden kann.

Als zu verdrängende Flüssigkeit diente zuerst Wasser, das ja bei Zimmertemperatur die beiden Oxyde nicht angreift. Da das Wasser aber die Substanzen sehr schlecht benetzte[1] und es nicht ermöglichte, die den Pulvern anhaftende Luft nur durch Evakuieren und Erschüttern, weil ja Erwärmung in diesem Falle nicht zulässig ist, einigermaſsen vollständig zu entfernen, so wurde bei weiteren Versuchen statt des Wassers Xylol[2] benutzt, das sich gut bewährte. Es kann für derartige Bestimmungen empfohlen werden. Das Xylol hat wegen seines höheren Siedepunktes vor dem Benzol und Toluol, die sonst häufig statt Wasser gebraucht werden, den Vorzug langsamerer Verdampfung.

Bei Verwendung des MUTHMANN'schen Pyknometers ist nämlich leichte Flüchtigkeit der Pyknometer-Flüssigkeit von Nachteil und zwar aus folgendem Grunde. Zum Zweck luftfreier und gleichmäſsiger Füllung wird der eingeschliffene Stöpsel in das völlig gefüllte Pyknometer eingesetzt, wobei es unvermeidlich ist, daſs der kapillare Raum, der auch bei gut eingeschliffenem Stöpsel zwischen ihm und dem Hals des Pyknometers bleibt, von der Flüssigkeit benetzt wird, mit der das Pyknometer gefüllt ist. An der oberen Grenze von Stöpsel und Hals dampft nun immer etwas von dieser Flüssigkeit weg; dieser Verlust wird dann durch die in dem kapillaren Zwischenraum ständig nachsteigende Flüssigkeit ersetzt. Der dadurch bedingte Gewichtsverlust tritt aber natürlich erst auf, wenn das Pyknometer nicht mehr durch seine kapillare Ansatzröhre mit dem mit einer gröſseren Menge von der Flüssigkeit (Xylol)

---

[1] Vergl. OSTWALD-LUTHER, Physiko-chem. Mess., 2. Aufl., (1902), S. 147.

[2] Bezogen von C. A. F. KAHLBAUM in Berlin.

gefüllten Gefäfs kommuniziert, d. h. erst während der Wägung. Dafs dieser Gewichtsverlust, wenigstens im vorliegenden Falle, als Fehlerquelle berücksichtigt werden mufste durch Beobachtung der Wägungszeiten, erhellt aus folgenden Zahlen:

1. Gewichtsverlust des mit Wasser gefüllten Pyknometers bei 20° Zimmertemperatur nach 5 Minuten auf der Wage: 0.5 mg (Mittel aus drei Versuchen).

2. Gewichtsverlust des mit Xylol gefüllten Pyknometers bei 20° Zimmertemperatur nach 5 Minuten auf der Wage: 1.0 mg (Mittel aus drei Versuchen).

Diese Fehlerquelle erreicht also immerhin Beträge, die bei sorgfältiger Arbeit beachtet werden müssen.

Die Verdunstung der Pyknometerflüssigkeit zwischen Hals und Stöpsel kann aber noch in einer zweiten Art als Fehlerquelle auftreten. Durch die ständige langsame Verdunstung wird nämlich der obere Teil von Hals und Stöpsel des Pyknometers etwas abgekühlt.

Wenn diese Abkühlung ja auch nur sehr gering ist, so genügt sie doch, um namentlich, wenn das Pyknometer zum Temperaturausgleich vor der Wägung einmal längere Zeit (etwa mehrere Stunden) gestanden hat, einen Teil der abgedunsteten Pyknometerflüssigkeit in Gestalt kleiner Tröpfchen auf diesen kühleren Glasteilen zu kondensieren und so eine Gewichtsvermehrung bis zu mehreren Milligrammen zu bewirken. Dieser Fehler kann durch Abtupfen der betreffenden Teile des Pyknometers mit einem nichtfasernden Tuche vor der Wägung ja ziemlich ausgeschaltet werden. Als noch besseres Verfahren habe ich folgendes befunden.

Das Pyknometer und ebenso der in einer offenen Schale befindliche Vorrat an Pyknometerflüssigkeit (Xylol) stehen vor der Wägung gemeinsam unter einem nicht zu grofsen, gegen die Aufsenluft und Staub einigermaſsen abschliefsenden Schutzglas. Der Raum innerhalb dieses Schutzglases ist dann bald fast völlig gesättigt mit dem Dampf der betreffenden Flüssigkeit, so dafs die erwähnte Verdunstung aus dem Pyknometerhals wohl sehr geringfügig ist. Es zeigte sich denn auch, dafs es beim Einhalten dieses Verfahrens gleichgültig war, ob das Pyknometer vor der Wägung beispielsweise 2, 4 oder 6 Stunden gestanden hatte, und dafs immer ohne weiteres vergleichbare Wägungen möglich waren.

Die Bedeutung der Temperatur der Pyknometerflüssigkeit für die Gewichtswerte ist ja bekannt. Sie wurde aber doch auch einmal

für den speziellen vorliegenden Fall zahlenmäſsig festgestellt, wobei sich ergab, daſs das Gewicht des mit Xylol allein oder mit Xylol und einem der beiden Oxyde beschickten Pyknometers sich für je 0.1° Temperaturveränderung um durchschnittlich 1.2 mg änderte.

Besondere Sorgfalt wurde schlieſslich auch noch verwendet auf die möglichst vollkommene Entfernung der ja namentlich an pulverförmigen Körpern erfahrungsgemäſs sehr fest haftenden Luft. Es wurde so verfahren, daſs zuerst das mit einer gewogenen Menge von Oxyd beschickte, aber erst etwa zur Hälfte mit Xylol gefüllte Pyknometer so lange lebhaft im Vakuum geschüttelt wurde, bis auch nach längerem Schütteln keine Luftbläschen mehr an der Oberfläche des Oxyds erschienen. Dann wurde das Pyknometer vollständig mit Xylol gefüllt und gewogen. Nach Erledigung einer Wägungsreihe wurde dann das Oxyd im Pyknometer, das sich während der Bestimmung sehr dicht zusammengeballt hatte, mit einem feinen blanken Platindraht von neuem gründlich aufgerührt und dann wieder einige Stunden unter gelegentlichem Schütteln im Vakuum gehalten. Dann wurde eine zweite Wägungsreihe vorgenommen, die aber regelmäſsig mit der ersten übereinstimmte. Es war also bei der zweiten Evakuierung keine adhärierende Luft mehr entwichen.

Trotz aller dieser Vorsichtsmaſsregeln zeigen die für verschiedene Mengen desselben Oxyds gefundenen Werte des spezifischen Gewichtes immer noch untereinander Abweichungen, die bis in die zweite Dezimale reichen. Diese Erfahrung lehrt wieder, wie vorsichtig man in der Bewertung der auf pyknometrischem Wege bestimmten spezifischen Gewichte derartiger fester Körper sein muſs[1].

Es folgen nun die erhaltenen Zahlen:

Die Dichte des verwendeten Xylols, bezogen auf luftfreies destilliertes Wasser von 4°, ergab die nachstehenden, aus je zwei bis vier Bestimmungen herrührenden Werte:

$$d_{\text{Xylol}} \frac{20^0}{4^0} = 0{\cdot}8635 \cdot - d_{\text{Xylol}} \frac{21^0}{4^0} = 0.8626 \cdot -$$

$$d_{\text{Xylol}} \frac{22^0}{4^0} = 0.8617 \cdot - d_{\text{Xylol}} \frac{23^0}{4^0} = 0.8605 \cdot - \cdot$$

Die Dichte der beiden Oxyde, die vor der Bestimmung über frischem Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet

---

[1] Vergl. J. W. Retgers, *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 289.

waren, lieferte folgende Werte, die jedesmal den mittleren Zahlen von drei bis sechs Wägungen entsprechen:

I. Braunes Thallioxyd.

1. Abgewogene Menge 0.873 g: $d\frac{21^{0}}{4^{0}} = 9.642$ · — $d\frac{22^{0}}{4^{0}} =$ 9.632 · — $d\frac{23^{0}}{4^{0}} = 9.619$ · — $d\frac{24^{0}}{4^{0}} = 9.608$.

2. Abgewogene Menge 1.736 g: $d\frac{21^{0}}{4^{0}} = 9.649$.

3. Abgewogene Menge 1.028 g: $d\frac{21^{0}}{4^{0}} = 9.660$.

Als Mittel hieraus ergibt sich die Dichte des braunen Thallioxyds bei 21° zu rund 9.65.

II. Schwarzes Thallioxyd.

1. Abgewogene Menge 5.877 g: $d\frac{22^{0}}{4^{0}} = 10.197$.

2. Abgewogene Menge 7.117 g: $d\frac{22^{0}}{4^{0}} = 10.124$.

3. Abgewogene Menge 2.974 g: $d\frac{22^{0}}{4^{0}} = 10.238$.

Als Mittel hieraus ergibt sich die Dichte des schwarzen Thallioxyds bei 22° zu rund 10.19.

Das schwarze Oxyd ist also beträchtlich spezifisch schwerer als das braune, nämlich um 5.6 % bei 21/22°.

IV. Zusammenfassung.

Man erhält durch Oxydation alkalischer Thallosalzlösungen bei Zimmertemperatur mit Hydroperoxyd sehr bequem, rasch und in beinahe quantitativer Ausbeute ein nahezu wasserfreies, reines, braunes Thallioxyd in sehr feinkristallisierter, leicht auszuwaschender Form.

Es ist das ein angenehmes und den bisher gebräuchlichen wohl überlegenes Verfahren, sowohl, um die gewöhnlich vorliegende stabile

einwertige Thalloform zur labileren dreiwertigen Thalliform zu oxydieren, als auch zur Darstellung von Thallioxyd. Denn die Oxydation von Thallosalz zu Thallisalz wurde bisher wohl meistens durch die Halogene Chlor oder Brom bewirkt, die entweder in freier Form oder als Hypohalogenit oder als Königswasser verwendet wurden; die gewonnenen Thallisalzlösungen geben dann mit fixen Alkalien oder Ammoniak einen rötlich-braunen schleimigen Niederschlag von Thallioxydhydrat[1].

Auf demselben Wege, also auch durch Oxydation alkalischer Thallosalzlösungen mit Hydroperoxyd, entsteht unter anderen Bedingungen, namentlich bei höherer Temperatur, ein schön schwarzes Thallioxyd in Gestalt eines schweren sandigen Pulvers, das die gleiche chemische Zusammensetzung hat wie das braune Thallioxyd. Beide Formen des Thallioxyds sind nahezu wasserfrei. Beide enthalten nämlich nur noch den gleichen geringen Wassergehalt von 0.6—0.8 %.

Näheres über diesen kleinen Wassergehalt soll in der nächsten Abhandlung mitgeteilt werden, welche auch über die noch nicht vollständig abgeschlossenen Ergebnisse berichten soll, die beim Studium der Einwirkung höherer Temperaturen auf diese beiden Formen von Thallioxyd erhalten wurden.

Die naheliegende Vermutung, dafs der Unterschied dieser beiden dem Aussehen nach total verschiedenen Formen von Thallioxyd auf einem verschiedenen Wassergehalt beruht, ist also unhaltbar.

Nachfolgend sollen die Art der Bildungsweise und das graduell verschiedene Verhalten der beiden Formen einander kurz gegenüber. gestellt werden:

1. Das braune Thallioxyd bildet sich sofort bei gewöhnlicher Temperatur; das schwarze dagegen entsteht nur bei andauerndem Erhitzen.

2. Das braune Oxyd löst sich leicht schon in verdünnten Säuren, das schwarze dagegen schwer.

3. Beide Formen erleiden durch Einwirkung kochenden Wassers eine teilweise Reduktion. Diese betrug unter denselben Versuchsbedingungen beim braunen Thallioxyd 2.08 %, beim schwarzen aber nur 0.27 %, d. h. nur ungefähr $^1/_{10}$ der beim braunen Oxyd gemessenen.

---

[1] Vergl. z. B. R. J. Meyer, *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 366.

4. Das braune Thallioxyd hat bei 21° ein spezifisches Gewicht von 9.65. Die Dichte des schwarzen dagegen beträgt bei 22° 10.19, ist also um 5.6 % höher.

Dieser Vergleich deutet daraufhin, dafs hier ein Fall von Polymorphie oder auch von chemischer Polymerie vorliegt.

Bei letzterer Annahme müfste wohl dem schwarzen Thallioxyd das gröfsere Molekulargewicht zugesprochen werden.

Herrn Prof. Dr. P. VON GROTH danke ich auch an dieser Stelle herzlich für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Hilfsmittel seines Institutes zur Verfügung stellte.

München, Chem. Laboratorium des kgl. mineralogischen Institutes.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1906.

Über eine neue, mit Magnus' grünem Salze isomere, rote Verbindung.

Von

S. M. Jörgensen und S. P. L. Sörensen.

Bei einer Darstellung von Kaliumplatochlorid nach Vèzes vorzüglicher Methode[1] wollte Herr stud. mag. N. Bjerrum sich vergewissern, dafs das Salz frei von Chlorkalium war. Er fällte deshalb eine Probe der Lösung mit Platodiamminnitrat, um das Filtrat vom Magnussalz mit Silbernitrat zu prüfen. Dabei bemerkte er, das das gefällte Magnussalz nicht rein, sondern mit einem roten Salze gemengt war. Diese Beobachtung war die Veranlassung einer näheren Untersuchung der Sache, deren Resultat ist, dafs es ein mit Magnussalz isomeres, rotes Salz gibt, welches auch ein Platodiammin-Platochlorid darstellt.

Es ist nicht ganz leicht gewesen, die Bedingungen festzustellen, unter welchen sich diese Verbindung bildet. Denn sie geht im Bildungsaugenblick, und besonders, wenn zuvor Magnussalz zugegen ist, sehr leicht in dieses über.

Hauptbedingungen für die Bildung des roten Salzes sind: ziemlich starke Verdünnung, Abwesenheit von Kaliumplatinchlorid in dem Kaliumplatochlorid und neutrale oder ganz schwach ammoniakalische Flüssigkeit.

So geben Lösungen von Kaliumplatochlorid und Platodiamminchlorid, welche mehr als 1 g Salz in 100 ccm halten, immer grünes Salz, wogegen schwächere Lösungen, und am besten solche, die höchstens 1 g Salz pro Liter halten, rotes Salz liefern. Eine recht geeignete Darstellungsweise des roten Salzes ist die folgende:

5 g Kaliumplatochlorid und die äquivalente Menge Platodiamminchlorid, 4.2 g, werden in je 500 ccm kaltem Wasser gelöst. Von

[1] *Bull. soc. chim.* [3] 19 (1898), 875.

jeder dieser Lösungen werden 25 ccm mit 250 ccm Wasser gemengt, und diese verdünnten Lösungen in ein Becherglas von 2—3 Liter zusammengegossen. Das rote Salz fängt fast sogleich an sich auszuscheiden, und nach wenigen Minuten hat sich ein deutlicher roter Niederschlag abgesetzt. Zu der trüben Flüssigkeit fügt man jetzt mittels einer Pipette abwechselnd 25 ccm der 0.8 $^0/_0$igen Platodiamminchlorid- und 25 ccm der 1 $^0/_0$igen Kaliumplatochloridlösung, bis die ganze Portion verbraucht ist. Der Zusatz mufs, besonders so lange der rote Niederschlag nur wenig beträgt, tropfenweise und sehr langsam geschehen, später kann man die Flüssigkeiten in dünnem Strahle, welchen man in die Mitte des Glases fallen läfst, zusetzen. Es hat sich nämlich gezeigt, dafs das Salz, welches sich auf den Wänden abscheidet, schnell grün wird. Das Becherglas mufs während der Operation stetig geschaukelt werden. Wenn die Fällung beendigt ist, und der Niederschlag sich fast vollständig abgesetzt hat, wird die obenstehende Flüssigkeit sofort abgegossen, das zurückbleibende Gemisch von Salz und Flüssigkeit mit seinem gleichen Volum 95 $^0/_0$igen Weingeist gemengt und vor dem Sauger filtriert. Man wäscht ein paarmal mit 50 $^0/_0$igem, dann mit 80 $^0/_0$igem Weingeist, bis zum chlorfreien Filtrat, schliefslich ein paarmal mit absolutem Alkohol. Der Niederschlag wird an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist annähernd die berechnete. Aus 5 g Kaliumplatochlorid wurde 6.9 g Salz (Rechnung 7.2) erhalten. Das Salz ist rosenrot, kristallinisch, unter dem Mikroskop zeigt es gewöhnlich nur sehr undeutliche, schuppige Nadeln.

In deutlicheren Kristallen erhielten wir das Salz folgender Massen. Wird das in voriger Abhandlung erwähnte chamoisfarbene Platodimethylamin-Ammin-Platochlorid auf dem Filtrum mit kaltem Wasser behandelt und zu 1 Liter des bräunlichen Filtrats 1 g Platodiamminchlorid gesetzt in Gestalt des sehr fein verteilten Pulvers, als welches das Salz aus seiner Lösung durch absoluten Alkohol gefällt wird[1], so erhält man rotes Magnussalz, das wie oben behandelt wurde. Die abgegossene Flüssigkeit, die noch etwas Platodiamminchlorid hielt, wurde filtriert und gab jetzt mit etwas mehr von der Lösung des erwähnten chamoisfarbenen Salzes noch etwas rotes Magnussalz. Da die Flüssigkeit aber so sehr verdünnt war, schied es sich langsamer und auch mit etwas dunklerer Farbe aus und zeigte dann bei starker Vergröfserung deutliche, kurze, tetragonale Prismen, mit der Pyramide zweiter Ordnung.

[1] *Z. anorg. Chem.* **24** (1900), 182.

Die Bedeutung der Verdünnung für die Bildung des roten Magnussalzes scheint auch daraus hervorzugehen, dafs eine auf dem Filtrum bei etwa 20° gebildete Lösung des chamoisfarbenen Platodimethylamin-Ammin-Platochlorids mit gelöstem Platodiamminchlorid (1 : 100) rotes, während eine entsprechend gebildete Lösung des isomeren, roten Platodimethylamin-Ammin-Platochlorids grünes Magnussalz lieferte.

Indessen ist starke Verdünnung nicht nötig, wenn das Platodiamminchlorid als feines Pulver angewandt wird. So gab eine Lösung von Kaliumplatochlorid (1 : 200) auf Zusatz von obigem feingeteiltem Platodiamminchlorid rotes Salz, ja selbst eine 1 %ige Lösung von Kaliumplatochlorid lieferte mit solchem festen Platodiamminchlorid sogleich rotes Salz, welches allerdings schnell grau oder graugrün wurde. Dagegen lieferten $^1/_2$ %ige Lösungen der zwei Salze immer und ausschliefslich grünes Salz. Bringt man in ein trockenes Probierglas 0.2 g jenes feingeteilten Platodiamminchlorids und setzt 20 ccm 1 %iger, frisch und kalt bereiteter Kaliumplatochloridlösung hinzu, bildet sich ausschliefslich rotes Salz. 0.2 g sehr fein gepulvertes, trockenes Kaliumplatochlorid, mit 20 ccm einer 1 %igen Lösung von Platodiamminchlorid versetzt, liefert ausschliefslich grünes Salz.

Eine Lösung von Kaliumplatochlorid (1 : 100) reagiert nach kurzem Stehen sauer. Versetzt man 10 ccm Platodiamminchloridlösung (1 : 100) mit einigen Tropfen 10 %iger Ammoniakwasser und darauf mit 10 ccm Kaliumplatochloridlösung, wird rotes, ohne Ammoniak grünes Salz erhalten.

Diese Verhältnisse liefsen uns vermuten, dafs die Bildung des grünen Salzes von einer geringen Menge Kaliumplatinchlorid herrühren möchten. Bekanntlich spielt sich beim Eindampfen einer Kaliumplatochloridlösung immer der Prozefs: $2K_2PtCl_4 = K_2PtCl_6 + 2KCl + Pt$ ab, ob auch in sehr geringem Umfange. Etwas Ähnliches geschieht wahrscheinlich schon bei gewöhnlicher Temperatur in der beim Stehen hydrolysierten Lösung. Nun hat aber Cleve[1] gefunden, dafs Platodiamminchlorid mit ungenügendem Wasserstoffplatochlorid Platindiamminchlorid und Magnussalz liefert, und hier scheint sich ausschliefslich grünes Salz zu bilden. Wenn aber solches schon vorhanden, bildet sich die rote Modifikation kaum. Diese Auffassung, dafs das Entstehen des grünen Salzes

[1] *Acta Soc. Upsal.* [3] **6, V (1866), 28.**

von anwesenden Spuren von Wasserstoffplatinchlorid herrührt, wird durch die folgende Versuchsreihe durchgehends bestätigt. Es will hier erinnert werden, dafs Kaliumplatinchlorid, wie VÈZES[1] gezeigt hat, beim Kochen mit normalen Kaliumoxalat in Kaliumplatochlorid reduziert wird.[2]

Zu den folgenden Versuchen wurden angewandt: Lösungen von $Na_2C_2O_4$ (1 : 100), H_2PtCl_4 (1 : 1000), K_2PtCl_4 (1 : 100 u. 1 : 500), $Pt(NH_3)_4Cl_2, H_2O$ (1 : 100 und 1 : 500). Zu jedem Versuch wurden 5 ccm Kaliumplatochlorid- und 5 ccm Platodiamminchloridlösung verwandt. Die Ergebnisse waren:

1. $K_2PtCl_4 + Pt(NH_3)_4Cl_2, H_2O$ (beide 1 : 100): grünes Salz } gleichgültig,
2. $K_2PtCl_4 + Pt(NH_3)_4Cl_2, H_2O$ (beide 1 : 500): rotes Salz } ob das Kaliumsalz zu dem Platodiamminsalz gefügt, oder ob umgekehrt verfahren wurde.
3. $K_2PtCl_4 + Pt(NH_3)_4Cl_2, H_2O$ (beide 1 : 500) + 1 Tropfen H_2PtCl_6: bald grünes, bald rotes Salz, welch letzteres schnell grün wird.
4. Wie (3), nur mit 2 Tropfen H_2PtCl_6: immer grünes Salz.
5. $K_2PtCl_4 + Pt(NH_3)_4Cl_2, H_2O$ (beide 1 : 500) + 2 ccm $Na_2C_2O_4$: immer rotes Salz.
6. $K_2PtCl_4 + Pt(NH_3)_4Cl_2, H_2O$ (beide 1 : 100) + 2 ccm $Na_2C_2O_4$: immer grünes Salz.
7. K_2PtCl_4 (1 : 100) + 0.5 ccm $Na_2C_2O_4$ wurden zum Kochen erhitzt. Nach Erkaltenlassen bis zu gewöhnlicher Temperatur wurde $Pt(NH_3)_4Cl_2, H_2O$ (1 : 100) zugesetzt: immer rotes Salz. Der Versuch wurde 6 mal wiederholt.
8. Wie (7), nur wurde nach Kochen mit $Na_2C_2O_4$ und Erkaltenlassen 1 Tropfen H_2PtCl_6 zugesetzt: immer grünes Salz. Der Versuch wurde 4 mal wiederholt.

Das rote Salz ist wasserfrei. 0.9542 g des lufttrocknen verloren ohne Farbenänderung in drei Stunden bei 96° nur 0.0011 g und dann nicht mehr, selbst bei viertägigem Stehen bei derselben Temperatur. Die Zusammensetzung ist genau die des grünen Magnussalzes.

0.5696 g (bei 96° getr.) lieferten beim Schmelzen mit Soda 0.3702 g Pt und eine Lösung, in welcher beim Titrieren nach VOLHARD 0.1346 g Cl gefunden wurden.

[1] l. c.

[2] Allerdings hat KLASON, *Ber.* 37 (1904), 1361, gefunden, dafs diese Reaktion nur bei Gegenwart von Iridium sich vollzieht. Die dazu nötige Iridiummenge ist jedoch jedenfalls so klein, dafs sie sich in allem gewöhnlichen Kaliumplatinchlorid vorfindet. Wir haben sehr oft erhebliche Mengen Kaliumplatochlorid nach VÈZES Weise darstellen lassen, und immer mit vorzüglicher Ausbeute. Vergl. auch BILMANN und ANDERSEN, *Ber.* 36 (1903), 1566 u. 1570.

		Rechnung:	Gefunden:
$4 NH_3$	68	11.34	
2 Pt	389.6	65.00	64.99
4 Cl	141.8	23.66	23.62
$Pt(NH_3)_4.PtCl_4$	599.4		

Aber das rote Salz hat nicht nur dieselbe Zusammensetzung wie MAGNUS' grünes Salz. Es ist auch gleich wie dieses ein Platochloriddoppelsalz von Platodiammin. Folgender Versuch zeigt, dafs es die Reste $Pt''(NH_3)_4$ und $Pt''Cl_4$ enthält.

0.7053 g (bei 96° getr.) wurden mit wenig Wasser ausgerieben und danach mit wenig mehr Silbernitratlösung als berechnet versetzt. Beim Umrühren bildet sich sogleich chamoisfarbenes Silberplatochlorid, welches abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Filtrat und Waschwasser wurden kalt mit sehr wenig überschüssiger Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Chlorsilber unvollständig gewaschen und Filtrat und Waschflüssigkeit mit Kaliumplatochlorid gefällt. Erhalten wurden: 0.6925 grünes Magnussalz trotz der unvermeidlichen Versuchsfehler.

Während das rote Salz, wie oben gezeigt, in trockenem Zustande sehr beständig ist (auch bei vierjährigem Stehen hat es sich nicht verändert), wird es beim Kochen mit Wasser schnell dunkler, und bei fortgesetztem Kochen geht es quantitativ in grünes Salz über.

0.3811 g rotes Salz wurde bei 2 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit 50 ccm Wasser in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale vollständig grün. Das grüne Salz wog nach Waschen und Trocknen 0.3650 g. Filtrat und Waschwasser hinterliefsen beim Eindampfen noch 0.0167 g grünes Salz.

Während das rote Salz somit leicht in grünes Salz verwandelt werden kann, ist der umgekehrte Prozefs uns nicht gelungen. Gegen Reagentien, z. B. starkes Ammoniakwasser, Chlorwasser usw. verhalten beide Modifikationen sich völlig gleich.

Es scheint nicht möglich, die Isomerie der zwei Salze zu erklären aufser durch die Annahme, das rote Salz sei $Pt\left\langle\begin{matrix} a_2.Cl.Cl \\ a_2.Cl.Cl \end{matrix}\right\rangle Pt$, das grüne dagegen $Pt\left\langle\begin{matrix} Cl.Cl.a_2.Pt.a_2.Cl.Cl \\ Cl.Cl.a_2.Pt.a_2.Cl.Cl \end{matrix}\right\rangle Pt$, oder möglicherweise umgekehrt. Versuche, rote Isomere der wenigen, sonst bekannten grünen Platochloriddoppelsalze alkylsubstituierter Platodiamminsalze[1] ($Ptm_4.PtCl_4$, die 2 isomeren $Pte_2a_2.PtCl_4$, die 2 isomeren $Ptpr_2a_2.PtCl_4$, wo a = Ammoniak, e = Äthylamin; pr = Normalpropylamin), haben nicht zu positiven Resultaten geführt.

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **33** (1886), 531. 527. 528. 536.

Kopenhagen, Laboratorium der Polytechn. Lehranstalt, Januar 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1906.

Die Hydrate des Berylliumsulfats.

Von

M. LEVI-MALVANO.

Mit 1 Figur im Text.

Aus der Geschichte des Berylliumsulfats, die C. L. PARSONS gelegentlich einer Arbeit über das Gleichgewicht im System $BeO - SO^3 - H^2O$ kurz zusammengefaſst hat, ergibt sich, daſs alle Forscher, die sich mit der Untersuchung dieses Salzes beschäftigten, nur das Tetrahydrat benutzten. Dieses wird nach BERZELIUS durch Behandlung von Karbonat mit Schwefelsäure dargestellt; bei Zusatz von starkem Alkohol scheidet sich das Salz als feines Kristallmehl ab. Aus dessen Lösung erhält man durch Verdunstung groſse Oktaeder, welche nach DEBRAY beim Erwärmen in ihrem Kristallwasser schmelzen, und, nach ATTERBERG, bei 100° zwei Molekeln Wasser, bei 150° das dritte, bei höherer Temperatur das vierte verlieren. KLATZO behauptete, aus stark sauren Lösungen monokline prismatische Kristalle erhalten zu haben, welchen er die Zusammensetzung $Be^2SO^4.H^2O + 6H^2O$ zuschreibt, weil sie bei 150° sechs Wasser, das letztere aber erst bei höherer Temperatur, verlieren. MARIGNAC, der einige Teile von KLATZOS Arbeit ungünstig beurteilt, sagt, daſs er nur einmal aus einer an Berylliumsulfat und Natriumsulfat übersättigten Lösung beim Verdunsten im Vakuum das KLATZOsche Salz mit sechs Wasser erhalten habe; es waren prismatische Kristalle, die schon beim Herausnehmen aus der Lösung verwitterten und ihren Glanz verloren, so daſs keine kristallographische Bestimmung möglich war. Bei einer Wiederholung von KLATZOS Versuchen konnte C. L. PARSONS nur das Tetrahydrat erhalten.

Die vorliegenden Untersuchungen über die Stabilitätsbedingungen der Hydrate des Berylliumsulfats erstrecken sich über folgende Reihe:

$BeSO^4.6H^2O$
$BeSO^4.4H^2O$
$BeSO^4.2H^2O$
$BeSO^4.H^2O$
$BeSO^4$.

Berylliumsulfathexahydrat, $BeSO^4.6H^2O$.

De Häens Berylliumsulfat — von Eisen und Aluminium frei, — besteht aus grofsen, nicht ganz durchsichtigen, in der Luft stabilen Kristallen von oktaedrischem Habitus, und hat die Zusammensetzung $BeSO^4.6H^2O$.

	Gefunden:		Berechnet:
BeO	11.72	11.76	11.78
SO^3	37.57	37.51	37.54
H^2O	50.59	50.61	50.68.

Das Berylliumoxyd wurde in der wässerigen Lösung des Salzes durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniumsulfid bestimmt; das geglühte Oxyd aus der Analyse des Tetrahydrats ist ganz weifs, dagegen besitzt das vom Hexahydrat gelieferte Oxyd eine blaue Farbe. Nach dem Berylliumoxyd wurde die Schwefelsäure in dem Filtrat bestimmt. Das Wasser läfst sich sehr bequem nach der Methode Debrays ermitteln, indem man das Salz auflöst, dann in Gegenwart einer bestimmten Menge Kalk aus geglühtem Marmor vorsichtig verdampft, und endlich das Ganze kalziniert und bis zum konstanten Gewicht wägt.

Die Darstellung des Hexahydrats gelang nur nach vielen fruchtlosen Versuchen. Aus einer Tetrahydratlösung kristallisiert es niemals spontan, einerlei bei welcher Temperatur und wie weit man konzentriert. Die Kristallisation wurde versucht im Wasserbade bei gewöhnlicher Temperatur, im Leerexsikkator über Schwefelsäure, im Keller oder im Eisschrank, niemals kristallisierte Hexahydrat. Da sowohl das Hexahydrat wie das Tetrahydrat in Alkohol unlöslich sind, wurde die gesättigte Lösung von Tetrahydrat mit Hilfe einer Kältemischung zum Gefrieren gebracht, sodann mit absolutem Alkohol übergossen und erwärmt um das Eis zu schmelzen. Hierbei entstand ein reichliches

Kristallmehl von reinem Tetrahydrat. Der Zusatz von mehr oder weniger Schwefelsäure zu den Lösungen von Tetrahydrat hat auf die Bildung von Hexahydrat keinen bestimmten Einfluſs. Auch das Impfen der Tetrahydratlösungen mit Hexahydratkristallen nützt nichts; so schieden sich aus einer mit Hexahydrat geimpften Tetrahydratlösung Kristalle ab, welche 13.6 % Berylliumoxyd enthielten. Wird das Tetrahydrat fein gepulvert befeuchtet, mit ein wenig Hexahydrat geimpft und bei niederer Temperatur, auch bei 0°, unter häufiger Umrührung aufbewahrt, so kann man weder ein Festwerden des Salzes, noch an dem eingetauchten Thermometer einen Temperaturanstieg beobachten, der auf einen Hydratationsvorgang hinwiese. Man kann das Hexahydrat spontan erhalten nur aus stark übersättigten, sirupartigen und gelblichen Lösungen, die durch Auflösung von Berylliumkarbonat oder Hydroxyd in überschüssiger, sehr wenig verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden; gelingt es, solche Lösungen bis zur gewöhnlichen Temperatur aufzubewahren, und verursacht man dann durch Schütteln ihr plötzliches Festwerden, so erhält man reines Hexahydrat.

Ein solches Verhalten zeigen auch einige andere Salze. Das Natriumsulfat, von Loewel untersucht, hat zwei Hydrate, das Glaubersalz mit 10 Molekeln Wasser, und ein Heptahydrat, welches aus den übersättigten, bei niederer Temperatur aufbewahrten Dekahydratlösungen in groſsen Kristallen sich abscheidet.

In der von Roozeboom sorgfältig untersuchten Reihe der Hydrate des Thoriumsulfats findet man ein Enneahydrat und ein Oktohydrat; aus übersättigten Lösungen erhält man bald das erste, bald das zweite.

Dies erschien Nilson, der sie zum ersten Male dargestellt hatte, so merkwürdig, daſs er keine andere Erklärung dafür finden konnte, als die verschiedene Herkunft der Proben des Thoriumsulfats, welches er zur Darstellung der Lösungen gebraucht hatte. Dagegen wird die Sache leicht erklärt aus dem parallelen Gang der Löslichkeitskurven der beiden Hydrate, welche sich nicht schneiden, sowohl für das Thoriumsulfat, wie für das Natriumsulfat.

Das Heptahydrat des Kadmiumsulfats und das Hydrat $CdSO^4 + {}^8/_3 H^2O$ zeigen Löslichkeitskurven, die, ohne parallel zu laufen, sich jedoch nicht schneiden können und das stärker lösliche Heptahydrat wurde von Mylius und Funk durch Gefrieren von übersättigten Lösungen erhalten.

Ich stelle hier diese drei Fälle, die die bemerkenswertesten bei den Hydraten mit Löslichkeitskurven ohne Umwandlungspunkt sind, weil sie ebenso wie die Berylliumsulfate eine Ausnahme vom gewöhnlichen Verhalten der Salzhydrate bilden. In der Tat ist jedes Hydrat eines Salzes in einem bestimmten Temperaturintervalle stabil; über dessen Grenze wird es gegen andere Hydrate labil. Im Falle der vier obenerwähnten Sulfate kann sich dagegen in demselben Temperaturintervalle bald dieses, bald jenes Hydrat niederschlagen. In diesem Falle ist also die Temperator nicht die notwendige und zureichende Bedingung für das Auskristallisieren des einen oder anderen der in demselben Temperaturintervalle stabilen Hydrate; es ist vielmehr eine zweite Bedingung nötig. Dies ist die Übersättigung, welche das Kristallisieren des löslicheren Hydrats bewirkt. Hieraus ergibt sich auch, daſs die Darstellung von übersättigten Lösungen als Versuchsmethode bei der Herstellung der Hydrate eines Salzes herangezogen werden muſs.

Ist das Berylliumsulfathexahydrat einmal gebildet, so zeigt es eine gewisse Trägheit, sich wieder in Tetrahydrat zu verwandeln und auch aus wenig konzentrierten Lösungen durch Verdunstung bei verschiedenen Temperaturen kann man ziemlich groſse Kristalle erhalten. So erhielt ich mehrmals aus einer Lösung, die auf 1 Mol. $BeSO^4$, 20 Mol. H^2O enthielt, zwischen 50° und 20° einen kristallinischen Niederschlag von Hexahydrat; manchmal schied sich das Hexahydrat auch aus verdünnteren Lösungen ab. Auch beim Erwärmen einer Lösung bis 90° und Zusatz von siedendem Alkohol erhielt ich einen kristallinischen Niederschlag von Hexahydrat. Das Kryohydrat der Hexahydratlösung, welche gegen −30° erhalten und mit absolutem Alkohol übergossen war um das Salz aufzubewahren, ergab nach Schmelzen des Eises kleine, feine Kristalle von Hexahydrat, so daſs es scheint, daſs die Reihe der Hydrate des Berylliumsulfats sich mit dem Hexahydrat schlieſst.

Auf die obenerwähnten verschiedenen Arten dargestellt, war das Hexahydrat ganz identisch mit dem Salze De Häens; es bildete Kristalle von oktaedrischem Habitus, die in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ganz stabil sind.

Konzentriert man die Hexahydratlösungen und kocht, so trüben sie sich durch die Bildung von sehr dünnen nadelförmigen Kristallen, die sich auf dem Boden des Gefäſses ansammeln und beim Erkalten der Lösung verschwinden. Wenn man das feinpulverisierte Hexahydrat erhitzt, schmilzt es unter Bildung einer trüben Flüssig-

keit, in welcher man einen reichlichen Niederschlag von kleineren Kristallen beobachten kann. Um den Schmelzpunkt zu bestimmen, erhitzte ich sehr langsam im Wasserbade 15 g Hexahydrat in einem Proberohr mit eingetauchtem Rührer und Zehntelgradthermometer. Bei wiederholten Versuchen blieb das Thermometer immer bei 78.8° stehen; durch fortsetzende Erhitzung wurde die trübe, sirupartige Flüssigkeit infolge der Auflösung des suspendierten Niederschlages vollkommen klar. Aber in dem langsam im Wasserbade erkaltenden oder mit Watte umwickelten und fortdauernd gerührten Proberohre blieb das Thermometer nicht mehr bei 78.8° stehen. Die Flüssigkeit erhielt sich sirupartig und klar bis gegen 67°, wo sie plötzlich erstarrte, während das Thermometer bis 68.4° wieder hinaufstieg.

Diese Verzögerung in der Erstarrung gestattet nicht, eine gute Beobachtung der Umwandlung unter dem Mikroskop auszuführen. In einem Tropfen Flüssigkeit, der beim Schmelzen des Hexahydrats entstand, sieht man einige kleine prismatische, nadelförmige Kristalle schwimmen, während beim Erkalten plötzliche Erstarrung ein Konglomerat bewirkt.

Es ist nicht möglich, das Produkt der Schmelzung von der dichten Flüssigkeit, in welcher es suspendiert bleibt, mittels der Saugpumpe abzutrennen, aber 2 oder 3° unter dem Schmelzpunkt entwässert sich das Hexahydrat und verliert vier Wasser Molekeln, indem ein bei dieser Temperatur stabiles Bihydrat entsteht.

Folgende Reihe von Lösungen, die in Berührung mit dem Hexahydrat stabil sind, gestattet uns die Lage seiner Löslichkeitskurve festzulegen.

31°	$BeSO^4 . 11.02\, H^2O$	11.18
31°	$BeSO^4 . 11.34\, H^2O$	
50°	$BeSO^4 . 9.73\, H^2O$	9.62
50°	$BeSO^4 . 9.52\, H^2O$	
72.2°. . . .	$BeSO^4 . 7.67\, H^2O$	7.79
72.2°. . . .	$BeSO^4 . 7.91\, H^2O$	
77.4°. . . .	$BeSO^4 . 7.05\, H^2O$	7.13.
77.4°. . . .	$BeSO^4 . 7.22\, H^2O$	

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen diente der gewöhnliche Ostwaldsche Thermostat mit Rührvorrichtung; bei höheren Temperaturen gebrauchte ich einen kleineren Thermostaten, worin ein Glasröhrchen befestigt und das enthaltene Salz mit der ent-

sprechenden Wassermenge durch einen mechanisch betriebenen Rührer umgeschüttelt wurde. Mit Hilfe eines Quecksilberregulators blieb die Temperatur zwischen $^{2}/_{10}{}^{0}$ konstant. Die Schütteldauer betrug 8—10 Stunden für niedere Temperaturen und 3—5 Stunden für die höheren. Für jede Bestimmung brauchte ich 10—20 g Salz. Nach Ende der Schüttelung blieb das Kölbchen eine halbe Stunde stehen, bis die Lösung klar geworden war, dann entnahm ich die Probe durch eine Pipette mit Watteverschlufs, welche durch einen Gummistopfen an einem Wägegläschen befestigt war, aus dem vorher die Luft entfernt war.

Über 70° war die Dampfspannung der Lösung so stark, dafs, um eine rasche Eintrocknung zu verhindern, es sich als nötig erwies, sie mit einer Paraffinölschicht zu bedecken. Um dann das bei der Analyse lästige, in die Pipette eintretende Paraffin zu umgehen, war die Öffnung derselben mit einem kleinen Kautschukröhrchen versehen, dessen anderes Ende an ein umgebogenes Glasstäbchen befestigt war, welches ich nach Einführen der Pipett ein die Flüssigkeit herauszog. Nach der Wägung der Lösung bestimmte ich das Berylliumoxyd.

Die Löslichkeitskurve des Hexahydrats schneidet die des Bihydrats gegen 77.4°; dieser Punkt ist also als der Umwandlungspunkt unter gewöhnlichem Druck zu betrachten. Die dilatometrische Bestimmung dieses Punktes wurde ein paarmal versucht, gelang jedoch nicht, weil beim Erkalten des Dilatometers, welches gegen 100° die klare, aus der totalen Schmelzung des Hexahydrats entstehende Lösung enthielt, anstatt Hexahydrat sich Tetrahydrat in sehr schönen grofsen Kristallen bildete.

Berylliumsulfattetrahydrat, $BeSO^4.4H^2O$.

Das Tetrahydrat, welches aus den mit Berylliumhydroxyd oder Karbonat in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure bereiteten Lösungen kristallisiert, tritt in grofsen, nicht regulären Kristallen oktaedrischem Habitus auf, welche den Kristallen des Hexahydrats ähneln.

	Gefunden:		Berechnet:
BeO	13.95	14.05	14.17
SO^3	54.27	54.19	54.20
H^2O	31.71	31.56	31.63.

Seine Lösungen liefern beim Fällen mit Alkohol oder beim langsamen Verdunsten bei 100° immer Tetrahydrat; werden sie über 100° zur Eintrocknung gebracht, so erhält man reines Bihydrat. Wenn man die konzentrierten Lösungen kocht, so entsteht in der Flüssigkeit eine Trübung aus kleinen nadelartigen Kristallen, Festes Salz, pulverisiert und im Platintiegel auf einem Brenner erhitzt, schmilzt unter Bildung einer Lösung, in welcher ein sehr reichlicher Niederschlag suspendiert ist.

Ich erhitzte es dann (im Schwefelsäurebade) in einem Proberohre mit eingetauchtem Thermometer und beobachtete gegen 110° eine partielle Schmelzung; das weifse Pulver geht nicht in eine eigentliche sirupartige Flüssigkeit über, erscheint aber kaum befeuchtet und bläht sich sofort auf; das Thermometer hat noch nicht 115° erreicht, so ist die Lösung nach heftigem Sieden schon wieder eingetrocknet. Wenn man unter denselben Bedingungen das fein pulverisierte und mit wenig Wasser befeuchtete Salz erhitzt, so bildet sich eine Lösung, die kaum über 100° zu sieden anfängt; das eingetauchte Thermometer steigt sofort über 110° an; das Tetrahydrat hat sich vollständig aufgelöst, aber die Flüssigkeit ist von einem flockigen Niederschlage getrübt. Wenn man die Erhitzung während 2—3 Minuten fortsetzt, beobachtet man einen Stillstand des Thermometers bei 113.6° und die Bildung eines reichlichen Niederschlages in der Flüssigkeit.

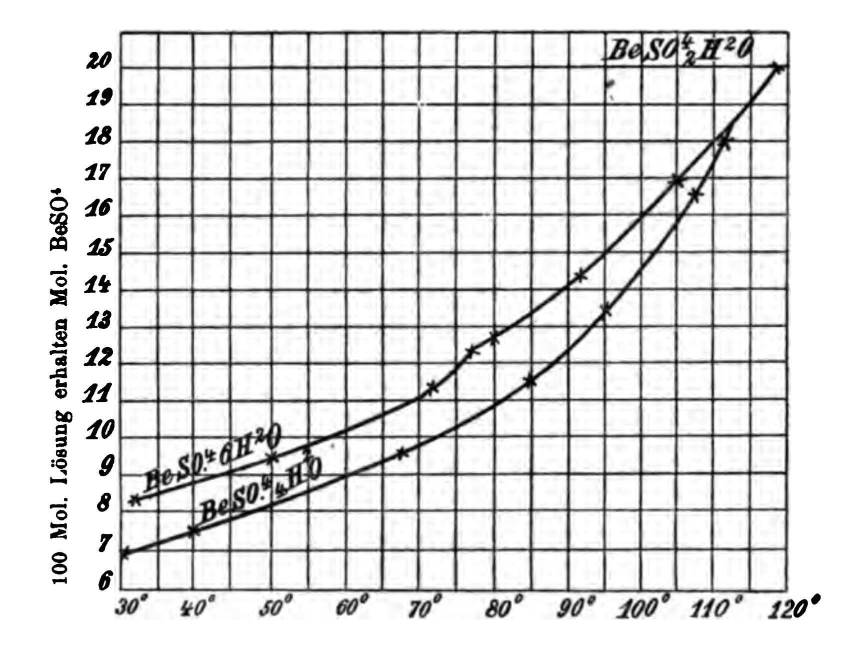
In einem Tropfen Flüssigkeit sieht man unter dem Mikroskop viele sehr kleine, prismatische Kristalle, und nach kurzer Zeit erscheinen in dem Mikroskopfelde die grofsen zugespitzten Oktaeder, die das Tetrahydrat charakterisieren und rasch zu einem Konglomerat verwachsen.

Gegen 113.6° liegt also die obere Existenzgrenze des Tetrahydrats, welches bei niederen Temperaturen bis — 20° existieren kann, wo seine Lösung vollständig gefriert.

Seine Löslichkeitskurve läuft parallel der Kurve des Hexahydrats, wie man aus folgender Reihe gesättigter Lösungen herleiten kann.

30°	$BeSO^4 . 13.21 H^2O$	13.33
30°	$BeSO^4 . 13.45 H^2O$	
40°	$BeSO^4 . 12.47 H^2O$	12.49
40°	$BeS^4O . 12.52 H^2O$	
68°	$BeSO^4 . 9.20 H^2O$	9.42
68° . . .	$BeSO^4 . 9.83 H^2O$	

85°	$BeSO^4.7.45H^2O$	7.65
85°	$BeSO^4.7.85H^2O$	
95.4° . . .	$BeSO^4.6.21H^2O$	6.44
95.4° . . .	$BeSO^4.6.67H^2O$	
107.2° . . .	$BeSO^4.4.94H^2O$	5.06
107.2° . . .	$BeSO^4.5.18H^2O$	
111°	$BeSO^4.4.32H^2O$	4.55
111°	$BeSO^4.4.78H^2O$	



In dem Diagramm liegt die Löslichkeitskurve des Tetrahydrats unter der Kurve des Hexahydrats. Die gesättigten Lösungen des letzteren sind also übersättigt im Vergleich zu den Lösungen des ersteren und die Kristallisation des Tetrahydrats bildet den normalen Fall.

Wie oben erwähnt, hält sich das Hexahydrat, wenn es einmal gebildet ist gut und kristallisiert leicht aus seinen Lösungen; deswegen kann man nicht sagen, dafs das Hexahydrat im Vergleich zum Tetrahydrat labil sei und dies stimmt gut mit dem kleinen Löslichkeitsunterschiede zwischen beiden Salzen und mit ihrer ähnlichen Kristallform.

Berylliumsulfatdihydrat, $BeSO^4 . 2H^2O$.

Das Berylliumsulfatdihydrat, welches sich durch Konzentrierung einer kochenden Tetrahydratlösung bildet, kann nicht von der sirupösen Flüssigkeit, in der es suspendiert bleibt, abgetrennt werden. Nimmt man den feuchten Niederschlag vom Filter ab und trocknet ihn zwischen Fliefspapier, so erhärtet das Salz und bildet Krusten von der Zusammensetzung $BeSO^4.3.55H^2O$. Das reine Dihydrat ist aus dem Tetrahydrat durch Eintrocknung im Trockenschrank bei 100° darzustellen und zeigt sich in trockener Luft ganz stabil.

	Gefunden:		Berechnet:
BeO	17.61	17.95	17.78
SO^3	56.92	56.46	56.69
H^2O	25.44	25.62	25.53.

80°	$BeSO^4.6.97H^2O$	6.89
80°	$BeSO^4.6.82H^2O$	
91.4° . . .	$BeSO^4.5.72H^2O$	5.97
91.4° . . .	$BeSO^4.6.22H^2O$	
105°	$BeSO^4.5.07H^2O$	4.93
105°	$BeSO^4.4.79H^2O$	
119°	$BeSO^4.4.05H^2O$	3.91.
119°	$BeSO^4.3.78H^2O$	

Die Hydratation dieses Hydrats erleidet keine Verzögerung; das fein gepulverte und mit 2 Molekeln Wasser befeuchtete Salz erhärtet rasch unter Verwandlung in Tetrahydrat, während das eingetauchte Thermometer über 113° ansteigt. Es wurden deswegen die Löslichkeitsbestimmungen mit eingeschmolzenem Hexahydrate, welchem man einen Überschufs von Dihydrat hinzufügte, ausgeführt. Die Löslichkeitskurve des Bihydrats fängt bei 77.4° an, wo es in Gegenwart der Lösung mit dem Hexahydrate in Gleichgewicht bleibt, geht durch 111.5°, wo der Umwandlungspunkt des Tetrahydrats liegt, über, und könnte bis 158° verlängert werden. Bei dieser Temperatur schmilzt das Hydrat partiell, um sich in Monohydrat zu verwandeln.

Berylliumsulfatmonohydrat, $BeSO^4.H^2O$.

Die Schmelzung des Dihydrats kann man kaum beobachten, weil das fein gepulverte Salz, wenn das eingetauchte Thermometer 158° anzeigt, in eine feuchte Masse übergeht, die sofort eintrocknet; nach der Erkaltung findet man im Proberohre eine sehr harte Masse, was auf eine Schmelzung hindeutet.

Ich führte auch die Schmelzung in zugeschmolzenem Rohre aus, indem ich das Rohr in ein Schwefelsäurebad mit dem Thermometer eintauchte; so konnte ich beobachten, daſs gegen 145° das fein gepulverte Salz sintert und gut schmilzt und gegen 150° heftig siedet.

Solche Erniedrigung des Umwandlungspunktes von Dihydrat zu Monohydrat bildet eine Ausnahme zur allgemeinen Regel, nach welcher ein Druckanstieg den Schmelzpunkt der Körper und ähnlich den Umwandlungspunkt der sogen. kondensierten Systeme, Hydrate und Doppelsalze, erhöht. Das klassische Beispiel einer Schmelzpunkterniedrigung gibt uns das Eis, und im Kupfercalciumacetat finden wir einen Fall von Umwandlungspunkterniedrigung; für die Hydrate ist mir kein ähnlicher Fall bekannt.

Die Erscheinung wird aus der bekannten thermodynamischen Gleichung erklärt

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \frac{T(\sigma - \tau)}{4247},$$

wo das Vorzeichen von $\frac{dT}{dp}$ sich mit demjenigen von $\sigma - \tau$ verändert, d. h. die Umwandlungstemperatur ansteigt, wenn das Volum σ des Umwandlungsproduktes gröſser als τ das Volumen des ursprünglichen Körpers ist.

Berylliumsulfat, $BeSO^4$.

C. L. Parsons erwähnt die Ansicht von Nilson und Petterson, nach welcher man bei 250° durch vollständige Eintrocknung der Hydrate das anhydrische Salz erhalten kann; seiner Meinung nach aber existiert keine bestimmte Grenze zwischen dem Punkte, wo alles Wasser entwichen ist und dem Punkte, wo das Salz sich unter Sauerstoff- und Schwefelsäureanhydrid-Entwickelung zu zersetzen anfängt.

Ich habe das Salz bei 218—220° vollständig eingetrocknet. Das Gewicht der angewandten Probe betrug 0.6352 g. Das Salz

blieb einige Stunden im Trockenschrank bei der oben erwähnten Temperatur, die von einem Quecksilberregulator erhalten war, dann zeigte es noch während 2 Stunden folgende Gewichtsverluste:

0.0096 g	0.0010 g
0.0042 g	0.0002 g
0.0026 g	0.0002 g
0.0008 g.	

Nachher glühte ich den Rückstand im Platintiegel und erhielt 0.0911 g Berylliumoxyd, d. h. 23.91 % anstatt 23.88 %, wie aus der Formel $BeSO^4$ berechnet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. J. KOPPEL im Wissenschaftlich-chemischen Laboratorium Berlin N. im Sommer 1903 begonnen und im Chem. Universitätslaboratorium in Rom vollendet. Herrn Dr. KOPPEL spreche ich für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank aus.

Rom, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1906.

Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden **46**, **47**, **48**.

Autorenregister.

Sachregister.

A.

L.

M.

Q.

R.

S.

T.

Ü.

V.

W.



